

SÉRIE A, N° 3469
N° D'ORDRE : 4341

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Sen-Sik MINN

1^{re} THÈSE. — Contribution à l'étude expérimentale de la conductibilité électrique des couches minces d'Or.

2^e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 17 mars 1960 devant la Commission d'examen

MM. ARNULF, *Président.*

MORAND
ABELLES
VODAR, } *Examineurs.*

1960

SÉRIE A, N° 3469

N° D'ORDRE : 4341

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Sen-Sik MINN

1^{re} THÈSE. — Contribution à l'étude expérimentale de la conductibilité électrique des couches minces d'Or.

2^e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 17 mars 1960 devant la Commission d'examen

MM. ARNULF,
MORAND
ABELLES
VODAR,

Président.

} *Examineurs.*

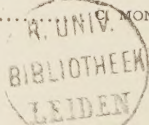
FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen J. PERES

G. JULIA	T Analyse supérieure et Algèbre supérieure	RIZET	Génétique
DE BROGLIE	T Théories physiques	ROUTHIER	T Géologie appliquée
PRENANT	T Anatomie et histol. comparées	Mme TONNELAT	T Relativité
PERES	T Mécanique des fluides et applications	DIXMIER	T Mathématiques (MPC)
BARRABE	T Géologie struct. et Géologie appliquée	SOUCHAY	T Chimie générale
BOURCART	T Géogr. physique et Géol. dynamique	AIGRAIN	T Electrotechn. générale
PLANTEFOL	T Botanique	BRUSSET	Chimie minérale
GRASSE	T Evolution des êtres organisés	M. LEVY	T Physique théorique des hautes énergies
PREVOST	T Chimie organique	Mme CHAIX	Chimie biologique
BOULIGAND	T Application de l'analyse à la Géométrie	Mme HUREL-PY	Biol. vég. (P.C.B.)
CHAUDRON	T Chimie appliquée	PIAUX	Chimie (M.P.C.)
WYART	T Minéralogie	BRUN	T Mécanique exper. des Fluides
TEISSIER	T Zoologie	LEDERER	T Chimie biologique
MANGENOT	T Biologie végétale	Mme DUBREIL	T Mathématiques
P. AUGER	T Physique quantique et relativité	Mme LE LONG	T Mathem. (E.N.S.)
MONNIER	T Physiologie générale	BELLAIR	T Géologie (S.P.C.N.)
PIVETEAU	T Paléontologie	COTTE	T Physique (Orsay)
ROCARD	T Physique (E.N.S.)	DUBOIS J.E.	T Chimie organique
H. CARTAN	T Mathématiques (E.N.S.)	LAMOTTE	Zoologie (E.N.S.)
LAFFITTE	T Chimie Générale	MICHEL André	T Chimie (S.P.C.N.)
FAVARD	T Géométrie supérieure	OLMER	T Energétique Gie
COULOMB	T Physique du Globe	ROUAULT	T Physique générale
Mlle COUSIN	T Biologie animale (S.P.C.N.)	GAUTHIER	T Mécanique appliquée
CHRETIEN	T Chimie minérale	BARCHEWITZ	T Chimie Physique
P. DRACH	T Zoologie	BROSSEL	T Physique atomique
KASTLER	T Physique (E.N.S.)	BUSER	Physiologie comparée
EPHROSSI	T Génétique	CAMUS	Physiol. Vég. (3 ^e Cycle)
WURMSER	T Biologie physicochimique	CASTAING	Physique générale
RIVIERE	T Géologie (SPCN) Orsay	CURIEN	Minéralogie et cristallographie
GAUTHERET	T Biol. Végétale (PCB)	MOYSE	T Physiol. Vég. (Orsay)
LUCAS	T Recherches Physiques	PANNETIER	Chimie (S.P.C.N.)
A. THOMAS	T Biol. cellulaire	POSSOMPES	T Zoologie
ARNULF	T Optique appliquée	PULLMANN	Chimie théorique
M. MORAND	T Enseignement de Physique	TEILLAC	Physique nucléaire et radioactivité
SOLEILLET	T Physique (P.C.B.)	TONNELAT	Biol. physico-chimique
FORTIER	T Mécanique expérimentale des fluides	VILLE	T Econométrie
DANJON	T Astronomie	WILLEMART	Chimie (P.C.B.)
PETIT	T Biologie maritime	DODE	T Chimie (SPCN) Orsay
QUENEY	T Météorologie et dynamique atmosphérique	FREYMAN	T Physique générale
GALLIEN	T Embryologie	GUINOCHE	T Biol. Vég. (Orsay)
EICHORN	T Biologie végétale (S.P.C.N.)	ROLLET	T Chimie (P.C.B.)
DE CUGNAC	T Biologie végétale (S.P.C.N.)	Mlle JOSIEN	T Chimie (P.C.B.)
Mlle CAUCHOIS	T Chimie Physique	CHEVALLEY	T Géométrie algébrique et théorie des groupes
THELLIER	T Physique du Globe		T Electronique
L'HERITIER	T Génétique	ARNOULT	T Physique (M.P.C.) (Orsay)
GRIVET	T Radioélectricité	CHAFELLE	T Mathématiques (Orsay)
PONCIN	T Mécanique générale	DELANGE	T Mathématiques (MGP)
DUBREIL	T Arithmétique et théorie des nombres	DENY	T Mécanique théorique des fluides
QUELET	T Chimie organique	GERMAIN	T Géologie
CAGNIARD	T Géophysique appliquée	LUCAS G.	Chimie Physique
CHAMPETIER	T Chimie macromolécul.	ALLARD	Physique Nucléaire et Radioactivité
CUVILLIER	T Micropaléontologie	BERTHELOT	Météorologie et Physique de l'Atmosphère
JUNG	T Pétrographie	BRICARD	Psychophysiol.
TRILLAT	T Microscopie et diffract. électronique	Mme ALBE-FESSARD	Physique des Solides
WIEMANN	T Chimie organique et structurale	FRIEDEL	Etude des molécules organiques complexes
JACQUINOT	T Spectroscopie et physique céleste	M. JULIA	Biol. Animale (S.P.C.N.) (Orsay)
VASSY	T Physique de l'atmosphère		Physico-chimie des Rayonnements
DESTOUCHES	T Théories physiques	LENDER	T Electrochimie
PRUVOST	T Géologie	MAGAT	T Chimie du métabolisme
AMIEL	T Chimie générale	Mlle QUINTIN	T Physiologie animale
HOCART	T Minéralogie	MONOD	T Analyse numérique
J.P. MATHIEU	T Physique (Orsay)	BENOIT	T Chimie analytique
COUTEAUX	T Biol. animale (PCB)	DE POSSEL	T Radiochimie
MAY	T Zoologie (Orsay)	CHARLOT	T Physiologie B.M.P.V.
CHOQUET	T Théor. des fonctions et Topologie	HAUSSINSKY	T Chimie M.P.C.
FELDMANN	T Biol. végétale marine	LEMEE	Chimie (S.P.C.N.)
GUINER	T Physique des Solides	GUERIN	Physique Nucléaire et Radioactivité
JOST	T Physiologie comparée	CHATELET M.	Physique (S.P.C.N.)
FORTET	T Calcul des prob. et physique mathématique	JEAN	Physique théorique des hautes énergies
SCHWARTZ	T Calc. diff. et Intégr.	MATTLER	Chimie (P.C.B.)
CHOUARD	T Physiologie végétale	MICHEL (Louis)	Zoologie (Orsay)
MALAVARD	T Aviation	RUMPF	Electronique
BRELOT	T Calcul différentiel	BERGERARD	Chimie des Radioéléments
NORMANT	T Synthèse organique	BERTIN	Physique (P.C.B.)
BENARD	T Chimie minérale	BOUISIERES	Géologie Structurale et Géologie appliquée
BUVAT	T Botanique (E.N.S.)	Mme COUTURE	Biologie animale
DUGUE	T Statistiques mathém.	ELLENBERGER	Botanique tropicale
GELOSO	T Chimie (S.P.C.N.)		Physiologie générale
SOULAIRAC	T Psychophysiology	FRANC	Chimie Biologique (Orsay)
ULRICH	T Physiologie végétale	SCHNELL	Biologie animale (P.C.B.)
MARECHAL	T Optique théorique et appliquée	STOLKOWSKI	Biologie animale (S.P.C.N.)
KIRRMANN	T Théories chimiques	ACHER	Géophysique Ionosphère
CHADEPAUD	T Botanique	BAUDOIN	Biologie Végétale S.P.C.N. (Orsay)
Mlle LE BRETON	T Physiol. générale	BEAUMONT	Physique (M.G.P.)
SALEM	T Mathématiques générales	BLAMONT	Chimie (P.C.B.)
LELONG	T Mathématiques générales	BOURREAU	Physiologie végétale
DEVILLERS	T Anatomie et Histol. comparées	CURIE D.	Calcul des Probabilités
EHRESMANN	T Topologie algébrique	DURAND-DELGA	Géologie (S.P.C.N.)
FRANÇON	T Physique (S.P.C.N.)	FREON	Physique (M.P.C.)
GLANGAUD	T Géogr. physique et Géologie dynamique	HELLER	Mécanique Ondulatoire appliquée à la chimie théorique et à la Physique Nucléaire
GODEMENT	T Mathématiques (MGP)	TORTRAF	Biologie Végétale (S.P.C.N.)
PISOT	T Techniques mathem. de la Physique	CAILLEUX	
ROCH E.	T Géologie	MAGNAN	
SCHATZMANN	T Astrophysique	DAUDEL	
TERMIER	T Paléontologie stratigraphique		
ZAMANSKY	T Mathématiques généralcs		
LENNUIER	T Physique (M.G.P.)		

Secrétaire général MONIER



A ma famille

Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude à Monsieur VODAR, Directeur du Laboratoire des Hautes Pressions à Bellevue, pour nous avoir suggéré le sujet de ce travail et prodigué ses conseils éclairés et constants.

Il nous est un agréable devoir de remercier Monsieur le Professeur ARNULF de nous avoir fait l'honneur d'accepter la présidence de notre jury de thèse ainsi que Messieurs les Professeurs MORAND et ABÉLÈS d'avoir bien voulu participer au jury.

Ce travail a été rendu possible grâce à l'aide matérielle du Centre National de la Recherche Scientifique.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550417_0030

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE LA CONDUCTIBILITÉ ÉLECTRIQUE DES COUCHES MINCES D'OR

INTRODUCTION

A l'heure actuelle, il est admis que l'on peut distinguer deux catégories de couches minces métalliques selon leur structure : les couches continues et les couches granulaires. Les premières sont constituées par un milieu continu de substance déposée,

et leur coefficient de température $\frac{\Delta R}{\Delta T}$, est positif comme à l'état massif. Pour les très faibles épaisseurs, on suppose que les couches sont formées par des agrégats plus ou moins espacés, et elles se caractérisent par leur résistivité très élevée et par leur coefficient de température négatif.

L'étude des propriétés électriques des couches continues est déjà ancienne. Les travaux expérimentaux publiés en France sont ceux de Joliot-Curie [1], de Féry [2], de Bernamont [3] et de Colombani [4]. A l'étranger, parmi de nombreux auteurs, Lovell et Appleyard [5, 6, 7] furent des pionniers dans cette branche de recherches.

Par contre, les faibles épaisseurs concernant les couches granulaires étaient considérées comme des cas anormaux et leur étude avait été longtemps négligée. Avant 1940 Suhrmann et coll. [8] ainsi que de Boer et Kraak [9] se sont intéressés à des couches très minces et ont mis en évidence la variation négative et exponentielle de la résistivité des couches métalliques en fonction de la température. Plus récemment, Mostovetch et Vodar [10] semblent avoir comblé dans une large mesure la lacune qui existait dans ce domaine de recherches; une étude systéma-

tique leur a permis de préciser la relation exponentielle de caractère semi-conducteur de ces couches. Feldman et Vodar [11, 12] ont ensuite confirmé ces résultats dans leur étude de couches déposées sur des supports diélectriques. Mentionnons également les travaux importants effectués par Perrot, Blanc-Lapierre et coll. [13, 14].

L'hypothèse d'une structure granulaire des couches minces remonterait au début de ce siècle; Garnett [15] a suggéré une structure particulière pour expliquer l'anomalie des propriétés optiques de certains dépôts. Il s'agit là probablement de couches poreuses ou partiellement granulaires qui sont intermédiaires entre les deux catégories définies plus haut. Les épaisseurs de ces couches intermédiaires varient d'ailleurs selon le métal, le support et les conditions expérimentales. Récemment, Rouard [16] a montré par des mesures purement optiques que le taux de remplissage décroît lorsque l'épaisseur diminue. On peut en déduire que les couches doivent être formées par des grains séparés pour des épaisseurs encore plus faibles. Il est assez aisé de concevoir une structure granulaire aux très faibles épaisseurs, si l'on considère le caractère statistique du flux d'évaporation et que l'on admet une certaine mobilité des particules sur le support. Néanmoins, il n'est pas simple de mettre directement en évidence cette structure, conjointement avec l'étude des propriétés électriques des couches. Dans le domaine où l'optique est impuissante, la microscopie électronique serait un moyen d'investigation efficace avec son pouvoir séparateur élevé, si les couches n'étaient pas sensibles

aux flux d'électrons doués d'une certaine énergie. Enfin, Broudy et Levinstein [17], d'une part, et Offret et Vodar [18], d'autre part, semblent avoir apporté d'une manière indirecte une preuve de la réalité de la structure granulaire; les uns et les autres ont observé une diminution de la résistivité en fonction de la fréquence, mettant ainsi en évidence l'existence d'une certaine capacité intergranulaire.

Il est de nombreux facteurs qui influent sur les propriétés des couches minces. Nous nous sommes proposé d'examiner l'influence de certains supports caractéristiques sur les propriétés électriques de l'or en couches très minces. Les raisons du choix de ce métal sont multiples: la grande sensibilité de l'or à la nature du support, la facilité d'obtention des dépôts purs et la possibilité de l'emploi de l'isotope radioactif Au^{198} comme traceur pour la mesure de l'épaisseur.

Tout d'abord, on sait que l'or est particulièrement sensible à la nature du support. Notamment Gillham et coll. [19] ont constaté qu'une sous-couche d'oxyde de bismuth préparée par pulvérisation cathodique améliorerait considérablement l'adhérence et la conductibilité électrique des dépôts d'or. Notons que la mise en évidence implicite d'une certaine affinité entre ces deux substances est très ancienne. En effet, depuis longtemps, la Manufacture Nationale de Sèvres emploie, par inspiration purement empirique, du nitrate de bismuth pour le dorage de la porcelaine. On sait [20] que le $(\text{NO}_3)_3 \text{Bi} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ se transforme entièrement en Bi_2O_3 vers 425°C . On peut supposer que c'est cet oxyde qui est la cause de l'amélioration du dorage ultérieur.

D'autre part, l'or est peu oxydable; donc les risques d'avoir des perturbations dues à l'oxydation sont faibles lorsque les dépôts sont maintenus sous un vide de 10^{-6} mm Hg. De plus, il est aisé de se procurer de l'or très pur (pureté supérieure à 99,999 %). La température d'évaporation de l'or n'est pas très élevée et un creuset de molybdène ne forme pas d'alliage avec l'or au cours de l'évaporation. Ces conditions permettent de préparer sur un support propre des dépôts d'or très pur et les propriétés des lames étudiées sont bien propres à l'or et non à un alliage ou un mélange complexe et mal défini.

Enfin, on peut facilement obtenir l'isotope Au^{198} exempt d'autres éléments radioactifs. Sa période de 2,69 jours permet, d'une part, d'effectuer des mesures d'activité pendant un temps assez long et, d'autre part, de multiplier les évaporations sans toutefois causer une contamination à longue échéance de l'enceinte à vide. De plus, son importante section de capture neutronique permet d'obtenir une activité spécifique élevée. Toutes ces caractéristiques facilitent l'emploi de Au^{198} comme traceur dans la mesure de la masse d'or des dépôts même extrêmement minces.

Nous avons trouvé d'utiles renseignements sur les généralités et les problèmes concernant les couches

minces dans: le fascicule de Blanc-Lapierre et Perrot [21], celui de Konozenko [22], les comptes rendus du colloque international du C.N.R.S. à Alger [23] et du congrès international à New York [24] ainsi que les ouvrages de Mayer [25] et de Holland [26].

I. — PRELIMINAIRES

L'étude des couches très minces s'est heurtée pendant longtemps à des difficultés, faute de ne pouvoir assurer une bonne reproductibilité des résultats expérimentaux. L'évolution des techniques d'évaporation sous vide a permis d'améliorer les conditions expérimentales, mais les couches minces restent sujettes à de nombreux paramètres, à savoir: le mode d'évaporation, le flux d'évaporation, la température du support, la distance de la source au support, la nature du support, etc. Ces multiples variables ne peuvent être suivies simultanément et nous avons essayé de fixer convenablement tous les paramètres en n'en faisant varier qu'un ou deux à la fois.

Nous nous sommes attaché particulièrement à améliorer les conditions de vide dans l'enceinte expérimentale. Lorsque nous avons entrepris ce travail, nous disposions de pompes à diffusion de mercure et nous étions frappé par le manque de reproductibilité des résultats, malgré la présence d'un piège à air liquide séparant l'enceinte expérimentale des pompes. Ce n'est qu'après avoir échangé la pompe à mercure contre une pompe à diffusion d'huile (Apiezon) et purgé toute l'installation que nous nous sommes rendu compte de l'influence perturbatrice du mercure sur nos résultats. De plus, l'expérience nous a montré, comme cela a été signalé par d'autres auteurs, que la propreté était un facteur essentiel dans la marche des travaux. Le bâti d'évaporation était muni d'un piège à air liquide de grande surface situé au-dessus de la pompe à diffusion. Les expériences étaient faites dans un vide de l'ordre de 10^{-6} mm Hg.

Dans la mesure des résistances des dépôts, nous avons le choix entre deux dispositifs. Lorsque nous devons enregistrer une variation rapide et que la précision des mesures ne devait pas excéder 1 à 2 %, nous avons employé un mégohmmètre commercial (Radiometer type I M 3), dont le principe est la mesure de la différence de potentiel aux bornes d'une résistance calibrée qui est placée en série avec la résistance à mesurer. Nous disposions en outre d'un pont de Wheatstone muni d'un galvanomètre à cadre mobile dont la sensibilité était $1,5 \cdot 10^{-9}$ A/mm; dans ce cas, les étalons étaient des résistances bobinées de 10^3 à 10^8 ohms.

Pour exprimer la résistance mesurée de nos couches, nous avons défini une résistivité superficielle, $\rho_{\square}$, qui est la résistance en ohms de $1 \times 1 \text{ cm}^2$ de la couche et qui ne tient pas compte de son épaisseur.

D'autre part, nous avons nommé résistivité spécifique ρ_s , la résistance en $\Omega \cdot \text{cm}$ de la couche, ramenée à 1 cm^3 , en considérant une « épaisseur équivalente » qui sera définie plus loin.

A. — Techniques d'obtention des dépôts

Les techniques de vaporisation variaient suivant le but poursuivi. Pour l'obtention de couches d'or, nous avons essayé successivement la vaporisation thermique, la pulvérisation cathodique [27], l'arc intermittent [28] et le bombardement électronique [29, 30] dans un creuset de graphite. Si cette dernière technique s'avérait peu commode pour l'évaporation de l'or, à cause de la difficulté du réglage de la température du creuset, nous y avons eu recours avec satisfaction pour certains corps destinés à servir comme sous-couche de l'or. La méthode par arc intermittent paraissait tentante du fait qu'elle permettait les vaporisations sans crainte de contamination par le support de la source. Toutefois, nous avons dû abandonner ce moyen, car la vaporisation est accompagnée de projection de particules souvent assez volumineuses. La pulvérisation cathodique était inapte à la préparation des dépôts d'or dans les domaines des faibles épaisseurs pour plusieurs raisons : présence de gaz au cours de la formation du dépôt, difficulté d'enregistrer l'évolution de la résistivité du dépôt au cours de sa formation et, enfin, à cause de l'action mécanique des gaz ionisés ou des particules d'or mêmes, probablement chargées électriquement. Nous avons finalement choisi pour nos expériences l'évaporation thermique. L'or était évaporé sous des conditions géométriques constantes à partir d'un ruban de molybdène embouti en son centre sous la forme d'une calotte sphérique de 2 mm de hauteur et de 9 mm de diamètre maximum. Pour éviter l'influence perturbatrice des gaz occlus, le creuset contenant l'or était dégazé au préalable par chauffage à une température supérieure à la température d'évaporation. Afin d'obtenir un flux d'évaporation constant, la température du creuset était réglée à travers la cloche de pyrex au moyen d'un pyromètre du type filament disparaissant. Les mesures étaient faites par visée sur la surface externe du fond du creuset de molybdène de façon à éviter l'influence perturbatrice de l'or et nous avons calculé la température, compte tenu du pouvoir émissif du molybdène. La reproductibilité des mesures au voisinage du point de fusion de l'or (1063°C) était satisfaisante à 4°C près. L'écart systématique dû à l'absorption de la cloche était de 6°C environ.

Les sous-couches d'oxyde de bismuth ne pouvaient être préparées par évaporation thermique de ce composé sous vide (la décomposition de l'oxyde de bismuth en ses éléments a lieu vers 540°C sous vide [31], alors que sa tension de vapeur est 10^{-12} mm de mercure vers 1080°C). Nous avons essayé deux métho-

des. La première consistait à oxyder une couche de bismuth obtenue par vaporisation sous vide, par chauffage en atmosphère oxydante. Nous n'avons pas retenu cette méthode, car la couche d'oxyde de bismuth ainsi préparée n'était pas adhérente au support de verre et ne donnait pas de résultats aussi reproductibles que celle qui était préparée par la seconde méthode. Cette dernière était une pulvérisation cathodique en atmosphère oxydante [19]. La cathode était une couche très épaisse de bismuth (de l'ordre d'une centaine de microns) déposée sur un disque d'aluminium par évaporation thermique sous vide. L'atmosphère oxydante était constituée de 40 % d'argon et 60 % d'oxygène. Une légère circulation du mélange oxygène-argon était maintenue pendant toute la durée de l'expérience par le jeu du pompage primaire de la pompe mécanique et d'un robinet d'alimentation en oxygène-argon à ouverture réglable et très progressive. Les conditions de la pulvérisation cathodique étaient les suivantes : différence de potentiel entre la cathode de bismuth et la platine de l'enceinte : 400 V ; densité de courant : $1,5 \text{ mA/cm}^2$; pression des gaz résiduels correspondant à un espace obscur de Crookes de 5 mm. Les supports de verre MO destinés à recevoir un dépôt d'oxyde de bismuth étaient disposés parallèlement à la cathode à quelques millimètres au-dessous de l'espace obscur. Le dépôt obtenu avait une apparence jaune paille légèrement rosée et il était très adhérent. La durée de pulvérisation avait été fixée à 15-20 minutes à la suite d'un étalonnage de l'influence de l'épaisseur de la couche d'oxyde de bismuth sur la conductibilité d'une couche d'or d'une épaisseur équivalente donnée.

Les dépôts de fluorure de magnésium utilisés comme sous-couches étaient préparés par évaporation thermique du sel sur des supports bien dégazés et maintenus à une température de $250\text{-}300^\circ\text{C}$ [32].

B. — Supports

Les supports étaient généralement constitués par des plaquettes en verre MO de $20 \times 5 \text{ mm}$ et de 2 mm environ d'épaisseur, aux extrémités desquelles étaient soudés des fils de molybdène (diamètre 0,5 mm) constituant les amenées de courant. Pour obtenir une surface lisse à l'échelle microscopique nous avons effectué le polissage au feu. Ce processus avait en outre l'avantage d'éliminer les impuretés de surface qui avaient pu résister au nettoyage mécanique préalable et au dégraissage par le benzène. Ensuite, les électrodes en platine étaient préparées par pyrogénéation à 300°C d'une solution d'un sel de platine étendue sur les deux extrémités des supports. La résistance de ces couches était donc en série avec la résistance de la couche mince étudiée. Elle était seulement de quelques ohms et, sauf cas exceptionnel, nous l'avons négligée devant la résistance des couches d'or dont les valeurs étaient généralement supérieures à $10^5 \Omega$. Les dimensions de surface du dépôt

étaient bien définies : l'or était recueilli sur une surface plane limitée, d'une part, par les électrodes et, d'autre part, au moyen d'un cache en mica. De cette façon, les lignes équipotentielles et les lignes de courant étaient des droites parallèles au plan du support et respectivement parallèles entre elles. Le chauffage des supports était effectué par rayonnement infrarouge au moyen d'un four constitué par des rubans de tantale et disposés au-dessus des supports dans l'enceinte d'évaporation. La mesure de la température des supports était effectuée à l'aide d'un thermocouple en chromel-alumel, dont le point chaud était enrobé dans une plaquette de verre semblable en tous points aux supports à étudier. Elle était disposée dans l'enceinte à vide, au voisinage des supports dont on désirait connaître la température. Dans certains cas, la mesure de la température des supports était faite par la mesure de la résistance du support de verre lui-même. Une courbe d'étalonnage de la résistance des supports en fonction de la température avait été effectuée au moyen d'un four isotherme et la température du support était obtenue par lecture directe sur la courbe d'étalonnage. Cette méthode permettait une évaluation de la température à 5 °C près au-dessus de 200 °C.

Dans les travaux optiques [33], il est recommandé de décaper les surfaces par un effluvage ionique [34] avant la métallisation. Nos essais ont montré que, dans le cas de l'or, la conductibilité électrique des couches était moindre sur les supports efflués; par contre, nous n'avons pas observé de changement dans le cas d'autres dépôts métalliques et, en particulier, du platine. Nous n'avons donc pas effectué ce traitement qui entraînait une nette diminution de la reproductibilité de nos résultats.

C. — Mesure des épaisseurs

Les méthodes de mesure d'épaisseur des couches minces sont diverses. Le choix de la méthode est fonction du domaine d'épaisseur à mesurer, de la précision exigée et des particularités des couches à étudier. Pour les faibles épaisseurs, ce sont les méthodes optiques qui sont les plus couramment utilisées. Cependant, si certaine méthode optique prévoit théoriquement la possibilité de mesurer les faibles épaisseurs telles que 2 Å, c'est toujours en se basant sur la supposition que la couche est continue et limitée par deux surfaces planes et parallèles. Dans le domaine où les couches sont granulaires, le terme « épaisseur » au sens optique perd toute signification. L'« épaisseur équivalente » [21] définie par le rapport de la masse du métal par unité de surface à la densité du métal à l'état massif peut servir de référence dans notre discussion, mais n'a aucune réalité physique. Même la densité proprement dite du métal semble diminuer dans le cas de l'or pour les très faibles épaisseurs du fait de la croissance de la

constante du réseau [35]. Il serait donc plus exact de parler de masse superficielle plutôt que d'épaisseur (Nous emploierons cependant par commodité le terme « épaisseur équivalente » dans la représentation des résultats expérimentaux).

Pour la mesure des faibles poids, on dispose actuellement des microbalances sous vide perfectionnées [36]. Cependant, dans les meilleures conditions, leur sensibilité n'est guère inférieure à une masse correspondant à une dizaine d'angström d'or. Une nouvelle méthode semi-gravimétrique [37] est pratiquée à l'Institut d'Optique; elle est basée sur la variation de la fréquence d'un cristal piézoélectrique causée par une surcharge de dépôt en formation.

La technique d'évaluation de la masse superficielle des couches très minces a beaucoup progressé depuis l'apparition des radioéléments artificiels. Notons cependant que cette méthode n'est pas absolue et que, de plus, il faut satisfaire à un certain nombre de conditions en partie mentionnées dans l'introduction. Cette méthode consiste à comparer la radioactivité d'une couche d'épaisseur inconnue avec celle d'un étalon. La détermination de la masse superficielle d'un étalon se fait directement ou indirectement par gravimétrie. Antal et Weber [38] ont évalué les épaisseurs de Bi^{210} par pesée directe mais, si cette méthode permet de préparer un étalon uniforme par évaporation sous vide, elle exige l'emploi d'une microbalance et limite ainsi le choix des supports. Devienne [39] applique une méthode gravimétrique indirecte pour la préparation des étalons : il dissout une macroquantité du radioélément dans un solvant approprié, et il dilue la solution dans un volume convenable dont il dépose quelques gouttes sur un support.

C'est cette dernière technique que nous avons adoptée. Des morceaux de fil d'or de 10 mg environ, préalablement nettoyés à l'acide nitrique et dégraissés au benzène, étaient pesés précisément, puis irradiés par les soins du Commissariat à l'Energie Atomique. L'activité spécifique était 600 mC environ. Les étalons étaient préparés comme suit. Un morceau d'or radioactif (10 mg environ) était d'abord dissous dans une petite quantité d'eau régale. L'or était ensuite dilué dans un volume précis, variable suivant l'épaisseur que l'on désire obtenir comme étalon. Au moyen d'une microburette, une ou deux gouttes étaient recueillies sur la région centrale circulaire, délimitée par un anneau de paraffine, d'une plaquette de verre polie optiquement de $10 \times 10 \times 2$ mm. La surface ainsi délimitée avait un diamètre de 8 mm. L'évaluation de l'activité était effectuée par la mesure du rayonnement β à l'aide d'un compteur cloche à fenêtre de mica de 2,5 mg/cm² d'épaisseur et de 3 cm de diamètre. La distance entre la fenêtre et l'échantillon était généralement fixée à 6 cm. Le tableau I donne le nombre de coups/minute obtenus pour différents étalons de différentes épaisseurs. L'activité est représentée par le nombre de coups par

minute après avoir effectué différentes corrections (mouvement propre du compteur, correction de la durée des mesures, temps de résolution du compteur, retour à un temps de référence) et ε est l'épaisseur équivalente en angströms déduite de la concentration d'une goutte dont le volume était de $(1,585 \pm 0,001) 10^{-2} \text{ cm}^3$. Il est bien entendu que l'épaisseur équivalente ε d'un étalon ainsi déterminée est celle de l'or, et non celle des sels d'or. Pour réduire l'erreur statistique, nous avons poursuivi le comptage jusqu'à 10^5 coups environ (l'erreur est alors de 0,5 %).

TABLEAU I
*Activité des étalons
en fonction des épaisseurs équivalentes*

ε (Å)	4,83	24,5	51,4	78,8	101
N (coups/ mn)	2.391	12.183	25.949	38.560	49.974
	2.416	12.297	26.031	38.669	50.230
	2.425	12.305	26.199	39.078	50.269
$\bar{N}/\varepsilon$	499	500	507	492	496

Les mesures faites pour trois étalons de chaque épaisseur montrent que la reproductibilité est bonne à 1,5 % près. Les écarts sont dus probablement aux irrégularités de répartition du dépôt causées au cours du séchage. L'auto-absorption n'est pas décelable. D'autre part l'erreur sur ε due à la préparation chimique de l'étalon en particulier sur la pesée était de l'ordre de 1 % pour l'étalon de 1 Å. A l'appui de ces résultats, nous avons utilisé un seul étalon pour une série d'essais, de telle sorte que l'erreur sur la mesure des épaisseurs des échantillons se ramenait à une erreur systématique, toujours dans le même sens, et évaluée à $2 \sim 3$ %.

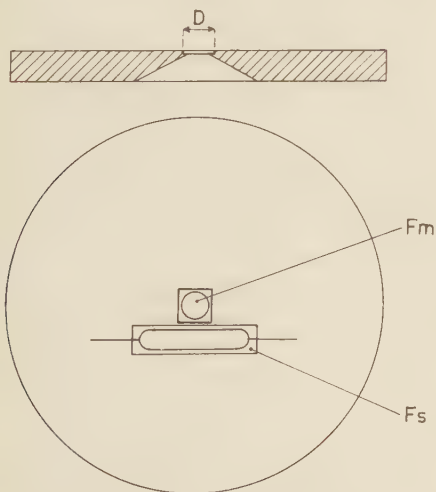


FIG. 1. — Disposition des supports pour les mesures simultanées de $\rho_{\square}$ et de ε .

F_m : fenêtre du support de mesure de l'épaisseur.
F_s : fenêtre du support électrique.

Pour connaître l'épaisseur d'une couche dont nous mesurons la résistivité, nous disposons côte à côte avec le support électrique et symétriquement par rapport à la source évaporatrice une plaquette identique à celles employées pour la préparation des étalons. La précision de la mesure dépendait de la connaissance de la surface du dépôt. La délimitation de la surface était obtenue précisément au moyen du cache en laiton usiné de la figure 1. La surface circulaire visible à la source évaporatrice avait un diamètre D de $7,995 \pm 0,005 \text{ mm}$. Pour l'évaporation, nous utilisons de l'or radioactif provenant du même lot d'irradiation que celui utilisé pour la préparation des étalons. L'évaluation de l'épaisseur se faisait par comparaison de l'activité de ces échantillons avec celle des étalons.

II. — RESULTATS EXPERIMENTAUX

A. — Influence de la nature du support sur la conductibilité électrique de couches très minces d'or

Colombani et coll. [40] ont constaté que la conductibilité électrique des dépôts d'or était meilleure s'ils étaient préparés sur des supports cristallisés (K Br, Na Cl, NO₃ Na, etc.) plutôt que sur des supports amorphes (plexiglas, verre). Gillham et coll. [19] ainsi que Holland et coll. [41] ont étudié l'influence de la nature du support sur les propriétés optiques, ainsi que sur les propriétés électriques de dépôts d'or. Ces auteurs ont montré que certains supports, tels que l'oxyde de bismuth, amélioraient la transparence et augmentaient la conductibilité de l'or en couches minces. Leur étude limitée à des couches « continues » rapporte que, pour des épaisseurs de 60 Å environ, la résistance spécifique de leurs dépôts est seulement deux à trois fois supérieure à celle du métal massif.

Nous avons entrepris une étude comparative de la conductibilité de couches très minces (à partir de quelques angströms), en associant les métaux et les supports de différentes manières [42]. Tout d'abord, nous avons observé l'influence du support d'oxyde de bismuth sur la conductibilité de divers métaux en comparaison des valeurs de conductibilité obtenues sur des supports de verre nu. La figure 2 rapporte ces résultats : en abscisse, on a porté $\log \rho_{\square}$ pour un support de verre nu et, en ordonnée, $\log \rho'_{\square}$ obtenu pour la même quantité de métal sur un support d'une autre nature. Les courbes I et II montrent que la conductibilité des dépôts de l'or et de l'argent est très améliorée à cause de l'influence du support d'oxyde de bismuth, alors que cette sous-couche n'a aucune action sur la conductibilité de Pt, Cu, Ni, Al, etc. Pour d'autres supports examinés, quartz, Si O, PbO, SiO₂ évaporé et fluorure de magnésium,

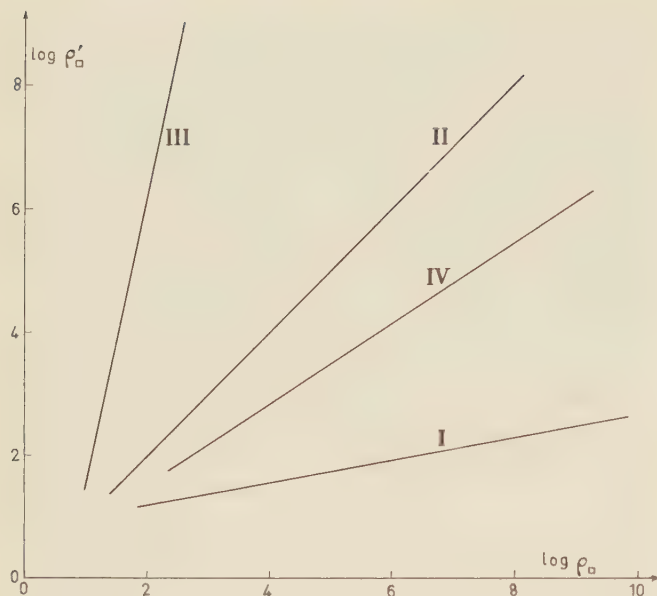


FIG. 2. — $\rho_{\square}$: sur verre; $\rho'_{\square}$: sur verre recouvert d'une sous-couche.

- I : Au ou Ag sur oxyde de bismuth.
 II : Pt, Cu... etc. sur oxyde de bismuth ou F_2Mg ;
 Au ou Ag sur SiO , quartz..., etc.
 III : Au sur F_2Mg .
 IV : Ag sur F_2Mg .

nous n'avons pas obtenu de grands écarts de $\log \rho'_{\square}$, sauf en ce qui concerne les dépôts d'or sur le fluorure de magnésium pour lequel nous avons obtenu des valeurs de conductibilité moins bonnes que sur les supports de verre nu comme le montre la courbe III. Par contre, la sous-couche de fluorure de magnésium améliorerait beaucoup la conductibilité de l'argent (courbe IV).

A la suite de ces quelques observations préliminaires, nous avons choisi trois sortes de supports caractéristiques, oxyde de bismuth, verre MO et F_2Mg , pour examiner d'une manière plus précise les variations de la résistivité des couches d'or en fonction de l'épaisseur. Des mesures simultanées de la résistivité et de l'épaisseur équivalente ont été effectuées en évaporant Au¹⁹⁸. Nous avons représenté dans la figure 3 l'allure générale de la variation du logarithme de la résistivité spécifique en fonction de l'épaisseur équivalente. Les valeurs de $\log \rho_s$ correspondent aux mesures faites sur des dépôts ayant subi la première évolution spontanée qui se produit dans la première demi-heure qui suit l'arrêt de la vaporisation. L'influence de la nature du support est grande dans tous les domaines d'épaisseurs et, à épaisseur équivalente égale, le support d'oxyde de bismuth donne les meilleures conductibilités que nous ayons observées. Une résistivité spécifique de $10^5 \Omega \cdot cm$ est obtenue vers 4 Å pour les dépôts d'or sur l'oxyde de bismuth. C'est probablement la première fois qu'une si faible résistivité est observée pour une couche mince d'or d'une épaisseur voisine de la constante du réseau (4,07 Å). La même résis-

tivité est obtenue vers 36 Å pour les dépôts recueillis sur verre MO nu et, vers 78 Å, pour les dépôts recueillis sur F_2Mg . L'observation des valeurs mesurées de $\log \rho_s = f(\epsilon)$ permet de déceler trois domaines que nous avons reproduits dans la figure 4 sous la forme $\log \rho_{\square} = f(\epsilon)$: dans le cas du support d'oxyde de bismuth on observe une première partie A allant jusqu'à une épaisseur de 25 Å environ; la courbe présente dans cette région une variation très régulière et progressive et à une épaisseur donnée correspond une valeur précise de la résistance électrique. La courbe est plus irrégulière dans la région B, au voisinage de 35 Å. La pente est plus brusque et les valeurs de mesures varient moins régulièrement. Il est plus difficile d'arrêter l'évaporation à une valeur précise désirée dans cette région. Il semble que l'on se trouve dans une zone de transition séparant A et C. La zone C commence vers 40 Å; elle présente une pente très faible et l'on entre dans le domaine des couches dites « continues ».

La courbe obtenue avec des supports de verre nu présente aussi les trois parties A, B et C, mais la région B est plus étendue, au détriment de la zone A. Les limites de validité sont : 60 Å pour A, de 60 à 80 Å pour B et au delà pour C. Quant à la courbe relative aux supports de F_2Mg , il semble que l'on observe seulement les parties B et C. La partie B est très abrupte et il est très difficile d'obtenir des

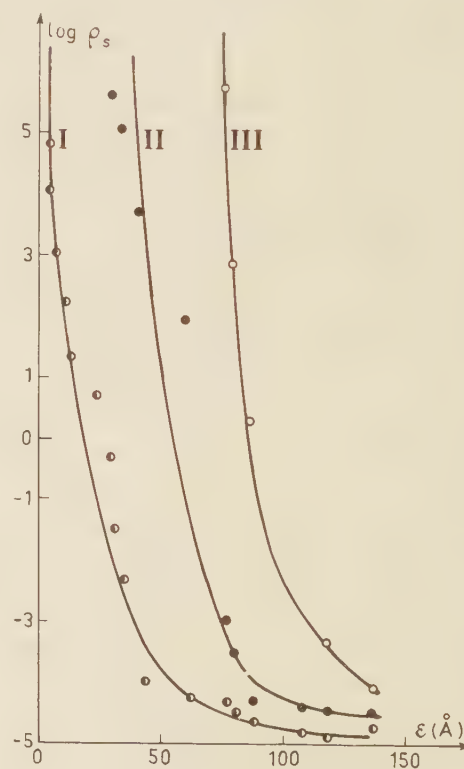


FIG. 3. — Variation de $\log \rho_s$ en fonction de ϵ .

- I : sur oxyde de bismuth.
 II : sur verre MO.
 III : sur F_2Mg .

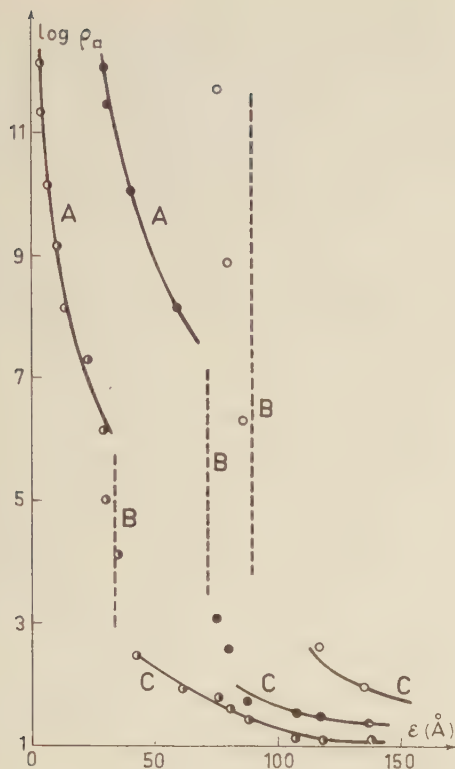


FIG. 4. — Variation de $\log \rho_{\square}$ en fonction de ε .

résistances spécifiques de 10^5 à $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, car les valeurs de résistance obtenues sont très différentes suivant les cas et non reproductibles pour une valeur donnée de l'épaisseur autour de 90 Å. Les mesures étaient dans l'ensemble très dispersées, et nous n'avons représenté que quelques points expérimentaux au hasard.

B. — Variation de la résistance en fonction de la durée d'évaporation

Nous avons suivi la variation de la résistivité superficielle en fonction de la durée d'évaporation de dépôts recueillis sur des supports maintenus à la température ordinaire. Pour observer convenablement cette évolution, le flux d'évaporation était maintenu assez faible ($3 \mu\text{g}/\text{mn} \cdot \text{cm}^2$ du support). La figure 5 rapporte la variation de la résistivité superficielle en fonction du temps pour un support d'oxyde de bismuth (courbe I) et pour un support de verre MO (courbe II). La résistivité de la couche sur oxyde de bismuth est $10^{11} \Omega$ au bout de 20 secondes d'évaporation, ce qui correspond à une épaisseur de 5 Å environ. Sur le support de verre MO, on obtient cette résistivité au bout de 3 minutes, soit pour une épaisseur de 45 Å, ces résultats sont en accord avec ceux de la figure 4. Les écarts observés entre les supports de verre MO et de fluorure de magnésium ne sont pas représentés dans la figure mais ils sont très importants. La différence essentielle de cette expérience

avec la précédente est qu'il s'agit ici de mesures de résistivité instantanée au cours de la formation du dépôt, tandis que, dans l'autre essai, les mesures étaient faites sur des dépôts ayant atteint le palier de stabilisation spontanée. En outre, les conditions expérimentales sont dans ce cas beaucoup moins précises. Toutefois les résultats obtenus montrent un accord qualitatif avec ceux de la figure 4.

Comme dans la figure 4 également, l'examen de la pente des courbes obtenues permet de mettre en évidence les trois domaines, la courbe I par exemple montre une première partie A dont la pente est régulière et progressive, suivie d'une partie B plus abrupte allant de 110 à 150 secondes d'évaporation, correspondant à des épaisseurs de dépôts comprises entre 25 et 35 Å et, enfin au delà, une troisième partie C de pente très faible. Ces trois domaines se retrouvent dans la courbe II. La zone B de la courbe II s'étend entre 4 mn 20 s et 4 mn 50 s d'évaporation, soit entre 65 et 80 Å d'épaisseur environ.

Nous avons reproduit la même expérience en élevant la température des supports : l'allure du phénomène est la même jusqu'à 60°C si le flux d'évaporation est $3 \sim 4 \mu\text{g}/\text{mn} \cdot \text{cm}^2$ du support. Lorsque la température des supports est encore élevée, il faut accroître le flux d'évaporation pour observer une variation analogue de la résistance électrique au cours de l'évaporation et, à 250°C , le flux d'évaporation doit être décuplé comme le montre la figure 6.

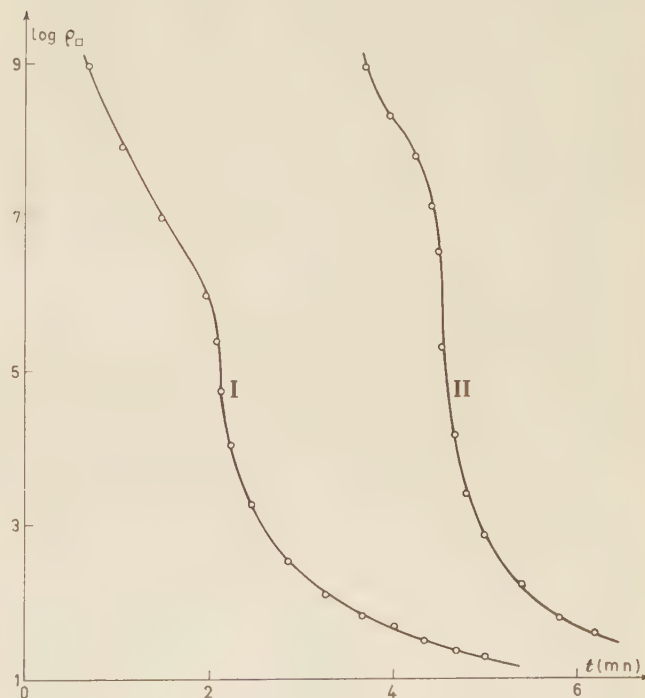


FIG. 5. — Variation de $\log \rho_{\square}$ en fonction de la durée d'évaporation.
Température du support : 20°C .
Flux d'évaporation : $3 \mu\text{g}/\text{mn} \cdot \text{cm}^2$ du support.

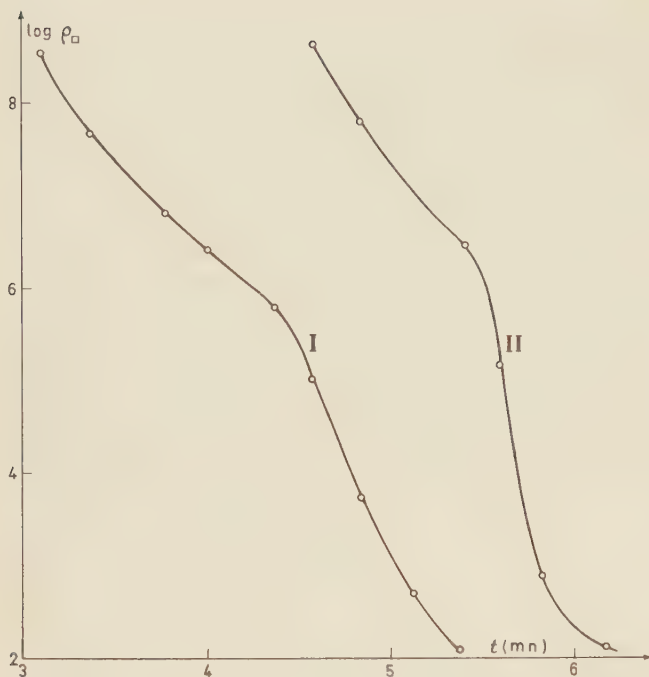


FIG. 6. — Variation de $\log \rho_{\square}$ en fonction de la durée d'évaporation.
Température du support : 250 °C.
Flux d'évaporation : 30 $\mu\text{g}/\text{min}.\text{cm}^2$ du support.

Il est bien entendu toutefois que les conductivités obtenues sont très inférieures à épaisseurs équivalentes égales, lorsque le dépôt est recueilli sur un support chauffé. En particulier, pour un support d'oxyde de bismuth porté à 250 °C, on obtient une résistivité superficielle $\rho_{\square}$ de $10^9 \Omega$ vers l'épaisseur de 450 Å (les mesures ne peuvent être faites qu'à partir de $10^9 \Omega$ à cause de la conductivité du support à cette température). Pour le dépôt recueilli sur un support de verre MO, la conductivité est $10^8 \Omega$ vers 660 Å. On obtient une valeur de quelques dizaines d'ohms dans les deux cas lorsque l'épaisseur atteint 1 000 Å. Si l'on recuit à 300 °C ce dépôt de 1 000 Å obtenu à 250 °C, la valeur de la résistance obtenue sur oxyde de bismuth devient infinie, tandis que la couche recueillies sur verre MO monte à $10^6 \Omega$ environ. L'interprétation de ce dernier essai peut être ébauchée à la lumière d'une étude du comportement cristallographique de l'oxyde de bismuth observé en diffraction électronique. Les couches d'oxyde de bismuth que nous avons étudiées en diffraction électronique étaient déposées sur collodion ou sur carbone amorphe, suivant la température de l'étude. Nous avons observé que l'oxyde de bismuth est amorphe lorsqu'il est préparé par pulvérisation cathodique de bismuth sous nos conditions expérimentales. Si on chauffe l'oxyde de bismuth, il reste à peu près amorphe jusqu'à une température de 250 °C environ. Vers 300 °C, on observe une cristallisation. Il se forme des anneaux de diffraction qui concordent avec les anneaux principaux donnés pour $\gamma\text{-BiO}_3$ de système cubique

centré dans la fiche A.S.T.M. 6-0312. Cette modification cristallographique se produirait avec un bouleversement géométrique, et il semble que c'est la raison pour laquelle on observe une évolution vers l'infini de la résistance de la couche d'or déposée sur oxyde de bismuth, tandis que le dépôt d'or sur verre nu évolue moins sous les mêmes conditions de température.

Si les dépôts sont recueillis sur des supports portés à des températures supérieures à 300 °C, on ne peut plus mettre en évidence un écart net des conductivités superficielles suivant la nature du support.

C. — Evolution spontanée et influence du recuit

Il est bien connu [43, 44] qu'immédiatement après la formation des dépôts, on observe une variation spontanée importante de la résistivité qui est positive pour les couches granulaires et négative pour les couches continues. La principale cause de cette évolution est attribuée à un réarrangement cristallin. Dans le cas des couches granulaires, en plus de la recristallisation au sein des grains, il peut se produire une adhésion par les grains principaux des particules voisines instables, ce qui favorise l'allongement des espaces intergranulaires. Par un recuit ultérieur, l'évolution est accélérée.

Nous allons examiner dans ce paragraphe le comportement dans l'évolution spontanée et au recuit de dépôts de différentes épaisseurs préparés sur les trois genres de supports. Les résultats obtenus pour des cas typiques sont représentés dans la figure 7.

La région gauche de cette figure montre les variations de résistance par vieillissement spontané. Tous les dépôts évoluent juste après la fin de l'évaporation. L'importance et le signe de cette variation dépendent de l'épaisseur du dépôt et du support ; pour les dépôts recueillis sur verre MO l'évolution est relativement importante et d'autant plus grande que l'épaisseur est faible. Les courbes I à IV de la figure 7 correspondant respectivement à des épaisseurs de 55, 63, 65 et 82 Å, illustrent cette observation. L'évolution est beaucoup plus faible pour les dépôts recueillis sur oxyde de bismuth. De plus, contrairement aux dépôts d'or sur verre MO, la variation spontanée relative n'est pas régulièrement croissante si l'épaisseur décroît : les dépôts très minces (4 ~ 5 Å) sont les plus stables (courbe V) ; quand l'épaisseur croît, la variation s'accroît comme le montrent les courbes VI et VII, puis devient moins importante pour les dépôts épais en changeant de signe (courbe VIII). Ceci nous conduit à supposer que les premières couches atomiques d'or sont les plus fortement liées avec le support d'oxyde de bismuth et, une fois déposées, restent fixées sur place.

Pour une valeur donnée de la résistance électrique, la variation spontanée est moins prononcée pour un dépôt recueilli sur fluorure de magnésium que sur un support de verre MO. Cependant, cela ne signifie

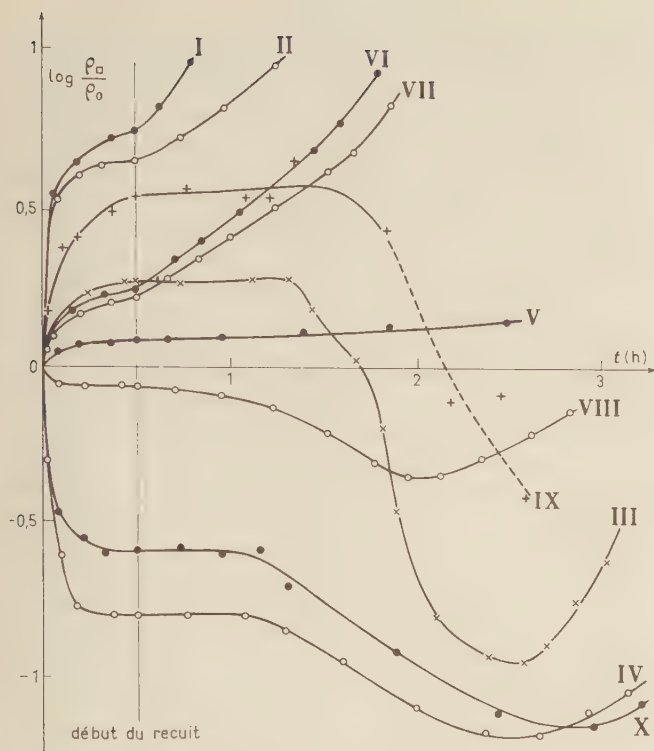


Fig. 7. — Evolution spontanée et recuit.
(ρ_a : ρ_0 à l'arrêt de l'évaporation)

- I — Support verre MO, $\varepsilon = 55 \text{ \AA}$, $\rho_0 = 1,1 \cdot 10^8 \Omega$.
- II — Support verre MO, $\varepsilon = 63 \text{ \AA}$, $\rho_0 = 1,2 \cdot 10^8 \Omega$.
- III — Support verre MO, $\varepsilon = 65 \text{ \AA}$, $\rho_0 = 2 \cdot 10^8 \Omega$.
- IV — Support verre MO, $\varepsilon = 82 \text{ \AA}$, $\rho_0 = 340 \Omega$.
- V — Support oxyde de bismuth, $\varepsilon = 4 \text{ \AA}$, $\rho_0 = 1,2 \cdot 10^{11} \Omega$.
- VI — Support oxyde de bismuth, $\varepsilon = 12 \text{ \AA}$, $\rho_0 = 1,3 \cdot 10^8 \Omega$.
- VII — Support oxyde de bismuth, $\varepsilon = 22 \text{ \AA}$, $\rho_0 = 2 \cdot 10^8 \Omega$.
- VIII — Support oxyde de bismuth, $\varepsilon = 32 \text{ \AA}$, $\rho_0 = 10^4 \Omega$.
- IX — Support F_2Mg , $\varepsilon = 82 \text{ \AA}$, $\rho_0 = 8,8 \cdot 10^8 \Omega$.
- X — Support F_2Mg , $\varepsilon = 119 \text{ \AA}$, $\rho_0 = 360 \Omega$.

pas qu'un dépôt d'or conduise mieux sur F_2Mg que sur verre MO : à épaisseur équivalente égale, le dépôt recueilli sur verre MO a une résistance électrique beaucoup plus faible. Les courbes IX et IV illustrent cette remarque : pour une épaisseur équivalente de $82 \text{ \AA}$, on obtient $\rho_0 = 340 \Omega$ pour la couche sur verre MO et $\rho_0 = 8,8 \cdot 10^8 \Omega$ pour le dépôt d'or sur F_2Mg ; l'évolution est négative dans le premier cas, positive dans le second.

Au lieu de laisser ces dépôts vieillir indéfiniment, nous avons effectué le recuit sous vide. Le chauffage commençait après une demi-heure lorsque la stabilisation atteignait le palier pour tous les dépôts. Pour éviter tout choc thermique, la température était élevée très progressivement et régulièrement de $0,8^\circ C/min$ environ au moyen d'un four à rayonnement infrarouge disposé sous vide au voisinage des éléments à examiner. L'élévation de température était suivie à l'aide d'un thermocouple, enrobé dans un des supports de verre.

La région à droite de la figure 7 montre l'évolution de la résistivité des dépôts en fonction du temps. On peut classer les variations observées en trois catégories correspondant au région A, B et C de la figure 4. Le premier groupe concerne les dépôts pour lesquels le recuit cause une augmentation franche de la résistance; le troisième groupe est relatif aux dépôts dont la résistance diminue par le recuit. Quant au deuxième groupe, il représente les couches qui subissent une légère augmentation suivie d'une forte diminution de résistance. Ces dépôts appartiennent à la zone de transition correspondant au groupe B de la figure 4. La résistance ainsi que l'épaisseur des dépôts pour lesquels on se trouve dans la zone intermédiaire où la variation de la résistance peut évoluer spontanément comme les couches granulaires ou comme les couches continues suivant le hasard de l'évaporation, sont spécifiques à chaque support. Les nombreux essais que nous avons effectués et dont quelques-uns sont rapportés dans la figure 7 permettent de tirer pour la zone de transition les valeurs numériques indiquées dans le tableau II.

TABLEAU II

Epaisseur de transition de couches minces d'or selon la nature du support

Nature du support	Epaisseur de transition ($\text{\AA}$)	$\rho_0 (\Omega)$
Oxyde de bismuth	35	10^4
Verre	70	$10^7 \sim 10^4$
Fluorure de magnésium	90	$\infty \sim 10^4$

La zone de transition est très étroite pour les dépôts recueillis sur oxyde de bismuth; elle est importante pour les dépôts recueillis sur verre nu, et s'étale dans tout le domaine des valeurs des résistances granulaires pour les couches déposées sur fluorure de magnésium. Ceci est normal, étant donné les fortes épaisseurs qui sont nécessaires pour observer la moindre conductibilité dans ce dernier cas.

Nous supposons que les couches déposées sur fluorure de magnésium, mais aussi dans une moindre mesure les dépôts recueillis sur verre nu, sont constitués par un échafaudage instable d'agrégats lâches et que le moindre apport d'énergie supplémentaire suffit à condenser l'édifice. C'est ainsi que les courbes III et IX qui se trouvent dans la zone de transition présentent un coefficient de température négatif, c'est-à-dire réagissent comme des couches granulaires au moment de leur formation et subissent par un léger chauffage un réarrangement brutal qui se manifeste comme un tassement de la couche, en abaissant la valeur de la résistance superficielle à des valeurs très basses tandis que leur coefficient de température devient positif.

Les variations de la résistance électrique, tant par évolution spontanée que par recuit pour les couches excessivement minces d'or (de l'ordre de quelques Å), sur oxyde de bismuth est assez caractéristique pour mériter une mention spéciale. Nous avons déjà vu que l'évolution spontanée d'une couche de 4,4 Å était très faible, passant de $10^{11} \Omega$ à $1,2 \cdot 10^{11} \Omega$ au bout d'une demi-heure; cette résistance est aussi particulièrement stable au recuit et varie très peu jusqu'à 200 °C.

Une autre expérience nous a donné un résultat analogue. Pour apporter une énergie supplémentaire aux particules d'or, nous avons effectué en atmosphère d'argon un bombardement ionique de divers dépôts sous les conditions suivantes. Une différence de potentiel continue de 18 V/cm était appliquée entre une cathode d'aluminium pur et l'anode. La densité du courant était de $1,5 \text{ m A/cm}^2$ et l'espace obscur réglé à 1 cm. Les couches d'or étaient disposées en regard de la cathode à quelques millimètres au-dessus de l'espace obscur. Les résistivités superficielles des dépôts étaient les mêmes sur les trois supports au début de l'essai, soit $10^6 \Omega$. L'effet du bombardement ionique en atmosphère inerte est instantané. Les résistances de couches déposées sur verre nu et surtout sur fluorure de magnésium tombent brutalement jusqu'à une valeur de quelques centaines d'ohms. Cela correspond bien à l'effondrement d'un édifice instable et à un réarrangement cristallin comme il s'est produit au cours du recuit. Pour la couche déposée sur oxyde de bismuth, au contraire, on constate une légère augmentation de la résistance de la couche [44]. L'épaisseur des dépôts recueillis sur oxyde de bismuth est beaucoup plus faible que celle des autres dépôts. Une telle couche de résistivité superficielle $10^6 \Omega$ appartient au domaine de structure granulaire et le bombardement ionique, de même que le recuit, augmenterait les distances intergranulaires.

D. — Efficacité de la sous-couche d'oxyde de bismuth en fonction de son épaisseur

Nous avons étudié l'influence de l'épaisseur de la sous-couche d'oxyde de bismuth sur la conductibilité électrique des couches d'or. L'expérience consistait à recueillir la même quantité d'or sur des couches d'épaisseurs variables d'oxyde de bismuth. Pour cela, nous avons pulvérisé l'oxyde de bismuth pendant des durées bien déterminées et sous des conditions rigoureusement constantes et, en particulier, la pression résiduelle était contrôlée à la jauge de Pirani.

Tout d'abord, nous avons étalonné l'épaisseur de l'oxyde de bismuth en fonction de la durée de la pulvérisation par la méthode des franges d'égalles épaisseurs [45]. Dans ce but, nous disposions de supports de verre polis optiquement. Nous avons pulvérisé de l'oxyde de bismuth sur une partie de

la plaque polie, l'autre étant protégée du jet moléculaire par une lame de verre très mince, déterminant ainsi une ligne de séparation très nette entre la partie couverte et la partie vierge. La durée de pulvérisation variait de 5 en 5 minutes. Ensuite, sur les deux parties nous avons déposé par évaporation sous vide une couche d'argent opaque et uniforme.

La méthode de mesure de l'épaisseur était la détermination des franges d'un coin d'air en utilisant le doublet du sodium ($\lambda = 5890\text{-}5896 \text{ Å}$) par réflexion. Pour former le coin d'air, nous appliquions sur la couche à examiner un miroir semi-argenté et l'examen des franges obtenues, localisées sur la lame mettait en évidence un décalage des franges d'égalles épaisseurs sur la ligne de séparation de la couche. La mesure du décalage par rapport à l'interfrange donnait l'épaisseur de l'oxyde de bismuth. La précision de la mesure n'était guère meilleure que 12 %. Cependant, cette précision est suffisante pour nos expériences. Les points de la courbe I de la figure 8 sont les valeurs moyennes de cinq ou six expériences.

Cette courbe I représente l'épaisseur de l'oxyde de bismuth en fonction de la durée de pulvérisation. La proportionnalité de l'épaisseur en fonction du temps de pulvérisation sous les conditions stables est bonne, sauf dans le début de la courbe. En effet, au début de la pulvérisation la cathode est froide et le taux de pulvérisation est sûrement très faible. Mais la cathode s'échauffe assez rapidement et la densité pulvérisée augmente. Nous n'avons pas mesuré la température de la cathode, mais il semble que l'équilibre de température de la couche de bismuth soit vite atteint puisque la courbe est linéaire. Pour une durée de pulvérisation inférieure à 5 minutes, nous n'avons pu mesurer l'épaisseur de l'oxyde de bismuth. Nous avons alors extrapolé et considéré les épaisseurs d'oxyde de bismuth par évaluation approximative de la figure.

La courbe II de la figure 8 représente la variation de la résistivité superficielle de l'or, en fonction de l'épaisseur de la sous-couche d'oxyde de bismuth, pour une même quantité d'or évaporé.

Pour réaliser cette expérience, nous avons pulvérisé de l'oxyde de bismuth, pendant des temps variables et sous les mêmes conditions que pour l'expérience ci-dessus, sur des supports semblablement préparés. La durée de pulvérisation variait de 30 secondes à 20 minutes. L'or était ensuite évaporé sur tous les supports à la fois, après avoir pris soin de les disposer de la même manière par rapport à la source pour éviter des variations de densité du jet. La courbe montre que, pour des épaisseurs de la sous-couche d'oxyde de bismuth supérieures à 150-160 Å, $\log \rho_{\square}$ de l'or est constant quelle que soit l'épaisseur de l'oxyde de bismuth.

Pour les faibles épaisseurs, on constate que l'efficacité de l'oxyde de bismuth est beaucoup moins grande et qu'une couche d'oxyde de bismuth continue est nécessaire pour agir efficacement sur les atomes d'or condensés.

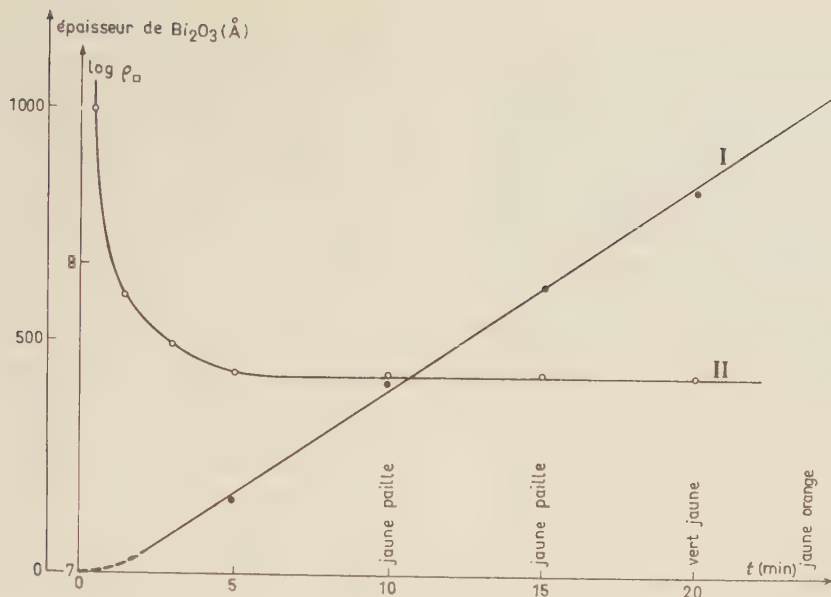


FIG. 8. — I : épaisseur de l'oxyde de bismuth en fonction de la durée de pulvérisation.
II : résistivité superficielle de l'or en fonction de l'épaisseur d'oxyde de bismuth.

Il faut noter cependant que l'épaisseur de 150-160 Å est assez arbitraire et que, sous des conditions différentes de pulvérisation, on obtiendrait une couche d'oxyde de bismuth continue pour des épaisseurs plus petites ou plus grandes. Ce résultat se rapporte à notre cas particulier, pour les conditions expérimentales que nous avons adoptées.

Dans la figure 8, nous avons aussi indiqué la variation de la couleur par réflexion du dépôt d'oxyde de bismuth en fonction de son épaisseur. La couleur peut servir de repère grossier d'évaluation de l'épaisseur. On sait que l'épaisseur de l'oxyde de bismuth est suffisante lorsque le dépôt est nettement apparent et de couleur jaune paille par réflexion. Il faut éviter de prolonger de trop la pulvérisation d'oxyde de bismuth car, au-dessus d'une certaine épaisseur, on peut craindre un effet perturbateur de la ligne de jonction entre la couche constituant l'électrode de platine et la couche d'oxyde de bismuth qui présenterait une face abrupte difficile à combler au cours de l'évaporation d'or ultérieure, entraînant une augmentation de résistance en ce point. Pour cette raison, nous avons retenu la durée de pulvérisation de 8-10 minutes, soit environ une épaisseur de 300 Å d'oxyde de bismuth.

E. — Coefficient de condensation et essai de détermination de la chaleur latente de condensation de l'or

Après l'étude de Dunoyer [46] sur la condensation de jets moléculaires, Knudsen [47] et Wood [48] étudièrent l'influence de la température du support sur la condensation du mercure et ils mirent en évi-

dence une température critique au-dessus de laquelle toutes les molécules étaient « réfléchies », rendant impossible la formation d'une couche. Puis Estermann [49] ainsi que Chariton et Semenov [50] ont montré que la température critique n'est pas une donnée absolue dépendant uniquement de la nature des jets moléculaires, mais qu'elle varie avec l'intensité du jet moléculaire. Ils montrèrent aussi que les molécules condensées formaient des agrégats, ce qui ne pouvait se concevoir qu'en attribuant aux molécules condensées une certaine mobilité sur le support. D'autre part, en prenant en considération l'hypothèse d'un processus de condensation-réévaporation émise par Langmuir [51], Frenkel [52] a élaboré sa théorie de condensation. Cockroft [53] a repris plus tard d'autres expériences avec le cadmium et, en appliquant la théorie de Frenkel, a établi la relation ci-dessous :

$$v_c = A \exp \left(- \frac{u}{kT} \right),$$

où v_c est la densité critique, c'est-à-dire le nombre d'atomes arrivant sur l'unité de surface par seconde au-dessous duquel le dépôt ne se forme pas, A , une constante, T , la température absolue du support, k , la constante de Boltzmann et u , la chaleur latente de condensation (ou de vaporisation), c'est-à-dire la somme de l'énergie de condensation d'un atome et de l'énergie nécessaire pour dissocier un doublet [52] déjà formé. Plus récemment, Devienne [54] a défini le coefficient de condensation par le rapport du nombre de molécules fixées sur une surface au nombre total des molécules frappant la même surface, et il a montré, grâce à l'emploi des radioisotopes, que, dans le cas du cadmium et de l'antimoine, ce coeffi-

cient dépend non seulement de la température mais aussi de la nature du support. Il est naturel que l'on ne peut parler du coefficient de condensation que pour une épaisseur de couche donnée. Contrairement aux cas des deux métaux mentionnés, le même auteur n'a pu déceler pour l'or une différence significative selon le support à la température ordinaire, le coefficient de condensation s'étant révélé approximativement égal à l'unité dès les faibles épaisseurs (les supports examinés pour l'or par Devienne étaient le cuivre, l'aluminium et le verre).

La constatation d'importants écarts de la conductibilité électrique des dépôts d'or selon la nature du support nous a conduit à examiner le coefficient de condensation de l'or sur les supports que nous avons étudiés pour les mesures électriques. La technique et les matériaux employés étaient identiques à ceux employés dans la mesure des épaisseurs (§ I). Les supports étaient également des plaquettes polies optiquement en verre MO de $2 \times 10 \times 10$ mm. Le principe de la détermination du coefficient de condensation était analogue à celui de Devienne. Notons cependant une différence : cet auteur mesurait les coefficients de condensation en valeur absolue tandis que nos mesures donnaient des valeurs relatives à un support de référence préalablement recouvert d'une couche épaisse d'or non radioactif, et sur lequel nous supposons que le coefficient de condensation est égal à l'unité. Ce support de référence était placé symétriquement par rapport à la source évaporatrice contenant Au^{198} , côte à côte avec les trois supports identiques dont la surface de déposition était respectivement de verre MO nu ou recouverte d'oxyde de bismuth ou de fluorure de magnésium. Pour minimiser l'effet de rétrodiffusion dans la mesure ultérieure de l'activité, nous avons préalablement recouvert le dos des supports de toutes les sous-couches, sauf celle qui se trouvait sur la face de déposition, de telle sorte que, par exemple, le dos de la plaquette de référence était recouvert d'une couche d'oxyde de bismuth et d'une couche de fluorure de magnésium. De cette façon, nous avions des supports globalement identiques. Après avoir effectué l'évaporation de Au^{198} , nous avons comparé l'activité de chaque support avec la référence. D'autre part, l'épaisseur de la couche recueillie sur le support de référence était déterminée par la méthode habituelle à l'aide d'un étalon d'épaisseur convenable. Nous avons étendu nos investigations jusqu'à des épaisseurs de l'ordre de $0,01 \text{ \AA}$. Le tableau III montre quelques exemples de nos mesures [55].

On voit que le coefficient de condensation ne varie pas avec l'épaisseur et présente des écarts insignifiants suivant la nature du support employé. Il faut donc admettre que, dès le premier stade de la formation des dépôts, tous les atomes d'or sont condensés quelle que soit la nature du support et il ne semble pas que ce facteur contribue aux écarts de conductibilité électrique que nous avons constatés. Cependant il serait hatif d'en conclure qu'il n'y a

TABLEAU III

*Coefficient de condensation de l'or
sur les trois supports portés à 300°K
pour les faibles épaisseurs*

$\epsilon (\text{\AA})$ sur support de référence	Coefficient de condensation		
	Oxyde de Bi	Verre MO	F_2Mg
0,044	0,97	0,96	0,94
0,59	0,97	0,96	0,96
3,7	0,97	0,97	0,96

pas de différence d'affinité de l'or selon le support.

Le terme de chaleur latente de condensation, u , de la relation Frenkel-Cockroft implique une affinité entre le support et le métal condensé. Par cette relation, nous avons voulu comparer les valeurs de la chaleur de condensation de l'or selon les supports en déterminant la densité critique en fonction de la température des supports. Contrairement au cas du cadmium, pour lequel le coefficient de condensation sur un support de substance étrangère est faible déjà à la température ordinaire, la mise en évidence de la densité critique de l'or exige des températures de support élevées. Devienne a déjà constaté que le coefficient de condensation de l'or sur un support (verre ou aluminium) diminue d'une manière notable seulement au-dessus de 570°K . Nos essais préliminaires effectuées sur trois genres de supports n'ont d'ailleurs pas révélé un écart décelable de densité critique de la vapeur d'or jusqu'à 520°K environ.

Le verre MO et l'oxyde de bismuth n'étant pas stables à des températures plus élevées ($670^\circ\text{K} \sim 1150^\circ\text{K}$), nous avons utilisé le quartz recouvert ou non de fluorure de magnésium pour ce domaine de température. Le schéma de dispositif est indiqué dans la figure 9. Précisons les conditions expérimentales. Les supports situés à 12 cm de la source étaient constitués par des tubes aplatis de quartz mince à

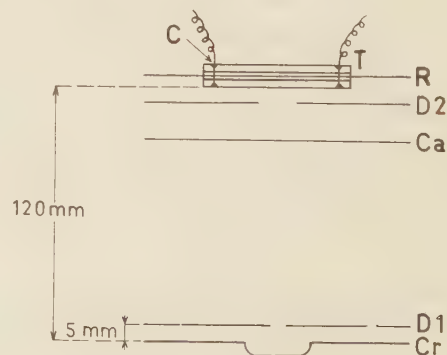


Fig. 9. — C : contact Pt + aquadac; Ca : cache escamotable;
Cr : creuset en Mo ($\varnothing : 9 \text{ mm}$, $h : 2 \text{ mm}$);
D1 : diaphragme ($\varnothing : 2 \text{ mm}$);
D2 : diaphragme en Mo ($\varnothing : 5 \text{ mm}$);
R : ruban en Ta;
T : tube de quartz aplati (épais. des parois : 1 mm).

l'intérieur desquels on pouvait juste faire passer un ruban de tantale qui, utilisé comme résistance électrique, servait de source de chaleur.

La température des supports était évaluée par la mesure de la résistance de ces plaquettes au cours du chauffage. Un étalonnage préalable dans un four des supports de quartz ainsi préparés permettait de repérer la température du support d'après la conductibilité électrique (nous avons vérifié que la présence du ruban de tantale à l'intérieur du tube de quartz ne perturbe pas cette mesure). La surface du dépôt était limitée par un cache en molybdène doré, situé à quelques millimètres du support et présentant une ouverture de 5 mm de diamètre. La surface évaporatrice était limitée par un diaphragme de molybdène situé à 5 mm de la surface de l'évaporateur et dont le diamètre d'ouverture était de 2 mm. De cette façon, on évitait l'influence perturbatrice due à la raptation de l'or sur les bords du creuset. Le flux moléculaire pouvait donc être déterminé numériquement d'après la température du creuset par la formule [56] :

$$\log \mu = a - 0,5 \log t - \frac{b}{t},$$

où μ est le nombre d'atomes évaporés par cm^2 de la source et par seconde, t , la température absolue du creuset, a et b des constantes thermodynamiques spécifiques de chaque corps et qui, pour l'or, ont les valeurs suivantes [56] :

$$a = 30,0488; \quad b = 18,52 \cdot 10^3.$$

Cette formule est applicable lorsque la pression de vapeur est inférieure à 1 mm de mercure; nous avons toujours opéré dans le domaine de validité de cette formule. Afin de simplifier l'expérience, nous avons remplacé ν_c par μ_c (qui est la valeur critique de μ), de sorte que la formule de Cockroft devient :

$$\mu_c = B \exp \left(-\frac{u}{kT} \right),$$

où T est la température absolue du support et B une constante dépendant des conditions géométriques de l'expérience. Les essais ont été menés comme suit. Tout d'abord, pour une température T donnée de support, nous avons fait une première détermination approximative de la température de la source nécessaire pour que l'on puisse observer à l'œil la formation d'une légère couche d'or. L'observation était faite par comparaison avec le dépôt obtenu sur un support témoin de verre MO, maintenu à la température ordinaire au cours de l'évaporation. Le nombre d'atomes d'or ayant frappé le support témoin était évidemment le même et représentait une épaisseur de 100 Å environ quand le facteur de condensation était égal à 1 (support témoin). Par cette méthode visuelle, on déterminait deux températures du creuset évaporateur : la température t_1 pour laquelle il n'y avait pas de dépôt et la température t_2 permettant la formation d'un léger dépôt,

décelable à l'œil. L'écart entre t_1 et t_2 était d'environ 20° .

Une température plus précise était ensuite déterminée en utilisant l'isotope Au^{198} comme source, toutes choses égales d'ailleurs. Dans cet essai, nous n'avons pas évalué les épaisseurs d'or condensé; nous avons simplement comparé l'activité des dépôts recueillis sur le support expérimental et le support témoin. Nous avons considéré que la température t correspondant à μ_c était obtenue lorsqu'au cours de plusieurs essais successifs le coefficient de condensation sur le support chaud était de $3 \pm 2\%$. Cette

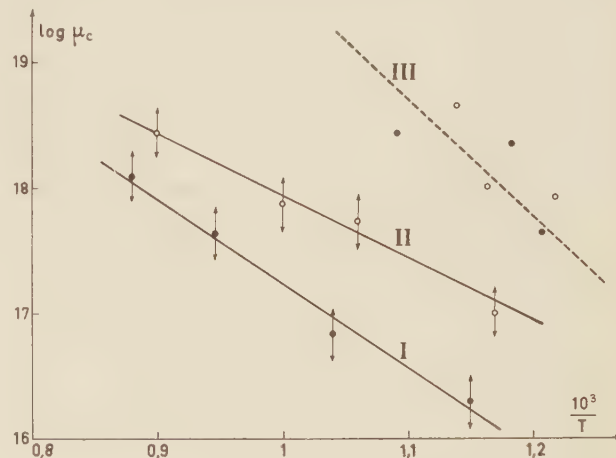


FIG. 10. — Valeurs de $\log \mu_c$ en fonction de $\frac{1}{T}$.

I : sur quartz; II : sur F_2Mg ; III : méthode Rhodin.

imprécision était surtout due aux écarts de géométrie des supports et à l'erreur sur la mesure de la température de la source (4°C environ). Nous avons pris la moyenne sur six déterminations dont les écarts n'excédaient pas 6°C . Les résultats sont rapportés dans la figure 10. Nous avons représenté la

fonction $\log \mu_c = f\left(\frac{1}{T}\right)$. La pente de la droite obtenue donne la valeur de u . Rappelons qu'une expérience de Levinstein [57] semble avoir démontré que la vapeur produite par évaporation thermique de l'or sous vide est monoatomique. La valeur de u est donc celle qui a été définie plus haut. Pour le quartz :

$$u = 30 \text{ kcal/at. g.}$$

et, pour F_2Mg :

$$u = 25 \text{ kcal/at. g.}$$

Dans le domaine des températures du creuset que nous avons utilisées, l'erreur est :

$$\frac{\Delta(\log \mu_c)}{\log \mu_c} \neq 1\%.$$

L'écart de chaleur latente de condensation de l'or sur les supports de quartz et de F_2Mg est d'environ 5 kcal/at. g. L'écart observé est faible et nous ne pouvons probablement pas insister sur ce fait.

étant donné les imprécisions dues au manque de rigueur dans les conditions expérimentales. Cependant, le décalage des courbes est significatif : on constate que la courbe II est nettement au-dessus de la courbe I. Cela signifie que, pour une température donnée du support, il faut une densité moléculaire supérieure pour $F_2 Mg$ que pour le quartz.

Il est aisé de concevoir que la chaleur latente de condensation est un repère de la mobilité des atomes d'un métal sur un support donné. Or, la mobilité des atomes peut être confondue avec l'énergie d'activation de diffusion latérale sur le support en question. Actuellement, il n'est pas possible de mesurer cette énergie pour tous les métaux ; pour les métaux alcalins certains auteurs [58 à 61] ont mesuré l'énergie d'activation de diffusion latérale qui s'est révélée égale à environ $1/4$ de la chaleur latente de condensation. En étendant cette constatation purement empirique au cas de l'or, on peut estimer que l'écart entre l'énergie d'activation de diffusion latérale de l'or sur le quartz et le fluorure de magnésium est de l'ordre de 1 kcal/at. g, si l'on néglige l'influence possible d'une action chimique des supports aux températures élevées. Cependant, ces faibles différences pourraient être suffisantes pour influencer la mobilité des atomes d'or entraînant des écarts considérables de la conductivité électrique dans le domaine des très faibles épaisseurs à la température ordinaire. On peut supposer qu'il en est de même entre les supports d'oxyde de bismuth, de verre MO et de fluorure de magnésium.

Dans une expérience un peu analogue sur des films d'aluminium, Rhodin [62] a examiné la variation de $\log p$ en fonction de $\frac{1}{T}$, où p est la pression de vapeur du métal et T la température absolue du support. En mesurant la température du creuset, il détermine la pression de vaporisation du métal pour laquelle il observe une chute brusque de la résistance électrique sur un support porté à une température T . Il obtient la valeur de la chaleur latente L à partir de la relation :

$$p = C \exp \left(- \frac{L}{kT} \right)$$

où C est une constante dépendant de la géométrie.

Nous avons réalisé son expérience sur des supports de quartz et de $F_2 Mg$. Nous avons représenté nos résultats par la courbe III de la figure 10. En ordonnée, nous avons représenté au lieu de la valeur p de la formule ci-dessus, la valeur μ_c pour laquelle on observe une brusque chute de la résistivité. Les points expérimentaux sont plus dispersés que dans l'expérience précédente, mais on peut en déduire une valeur de L , soit $L = 49$ kcal/at. g environ. Il ne nous était pas possible, par ce procédé, de mettre en évidence un écart, soit dans la pente, soit dans la position des courbes suivant le support, et la dispersion des données expérimentales est telle que la valeur de L ainsi mesurée n'est qu'un ordre de grandeur de

la valeur réelle. Il est normal que la valeur déterminée par la méthode de Rhodin soit très supérieure aux valeurs obtenues plus haut, car la signification des deux chaleurs latentes est différente.

F. — Dépôts d'or recueillis sur les supports portés à de basses températures

Le but initial de l'expérience que nous allons décrire ci-après était d'examiner l'influence de la nature du support lorsqu'il est porté à de basses températures au cours de formation du dépôt d'or. Pour cet essai, nous avons utilisé des supports réfrigérants dont le schéma est indiqué dans la figure 11. La sur-



FIG. 11. — Support réfrigérant.

B : bride de fixation sur la platine supérieure de l'enceinte, en kovar.

C : cache de mica à trois fentes. E : électrode de platine.

J : joint perbunan. P : pyrex. S : soudure verre-métal.

face externe du fond du vase était partagée en trois parties pour constituer les trois supports de nature différente, oxyde de bismuth, $F_2 Mg$ et verre pyrex nu. Un cache adéquat à trois fentes assurait la formation de trois couches d'or distinctes. Ce support réfrigérant permet donc de suivre comparativement l'évolution de la résistance électrique des trois dépôts en cours de formation.

Lorsque les supports étaient portés à 273 °K (glace fondante), nous constatons une influence du support aussi importante qu'à 300 °K et nous avons obtenu des courbes identiques à celles de la figure 5. Lorsque la température du support était de 194,7 °K, le résultat devenait moins net et il n'était pas aisé

de mettre en évidence l'écart selon la nature du support. A 90,1 °K et 77,4 °K nous n'observons plus d'écart. De plus, pour ces deux dernières températures nous observons une évolution particulière au cours de la formation du dépôt si le flux d'évaporation était très faible. On constatait, après une durée d'évaporation plus ou moins longue, une brusque chute de la résistance électrique qui passait de $10^{12} \Omega$ à $10^3 \Omega$, quelle que soit la nature du support. Il semble correspondre à un flux d'évaporation donnée une épaisseur critique pour laquelle la couche jusqu'alors isolante devient brusquement conductrice. Nous avons mesuré cette épaisseur critique en fonction du flux d'évaporation (l'épaisseur était déduite approximativement par la mesure de la diminution du poids de la source évaporatrice). Les résultats sont représentés dans la figure 12.

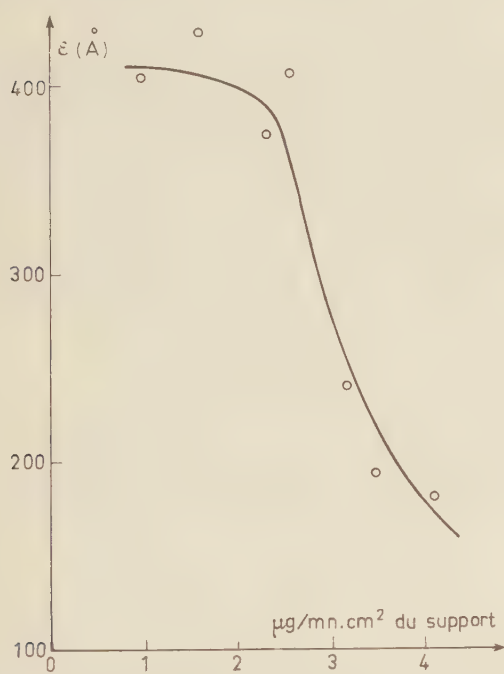


FIG. 12. — Variation de l'épaisseur d'effondrement en fonction du flux d'évaporation.

Bien que cela soit hors de notre sujet initial, nous avons examiné l'évolution au recuit d'une couche d'or formée sous un flux d'évaporation très faible. (Pour cet essai, étant donné les faibles valeurs de résistance des dépôts étudiés au cours du recuit, nous avons éliminé l'influence des électrodes en évaporant sur les électrodes de platine habituelles une couche d'or de 2 000 Å environ. La résistance des électrodes était ainsi inférieure à 0,1 Ω . Nous avons déposé une couche de 300 Å environ d'épaisseur sous un flux d'évaporation de 2,2 $\mu\text{g/mn.cm}^2$ du support. Cette couche présentait une résistivité superficielle supérieure à $10^{12} \Omega$ tant qu'elle était maintenue à sa température de formation, soit 77,4 °K. Nous n'observons aucune évolution mesurable en élevant la tem-

pérature d'une dizaine de degrés, par substitution de l'oxygène liquide à l'azote liquide (90,1 °K). Par un réchauffement plus important jusqu'à 194,7 °K (CO_2 solide), la résistance commençait à évoluer et, en procédant par bonds successifs, nous suivions son évolution au cours du temps. Les résultats de cet essai sont donnés dans la figure 13. Chaque palier correspond respectivement aux températures de 194,7° (CO_2 solide), 273 °K (glace), 293 °K, 323 °K et 353 °K.

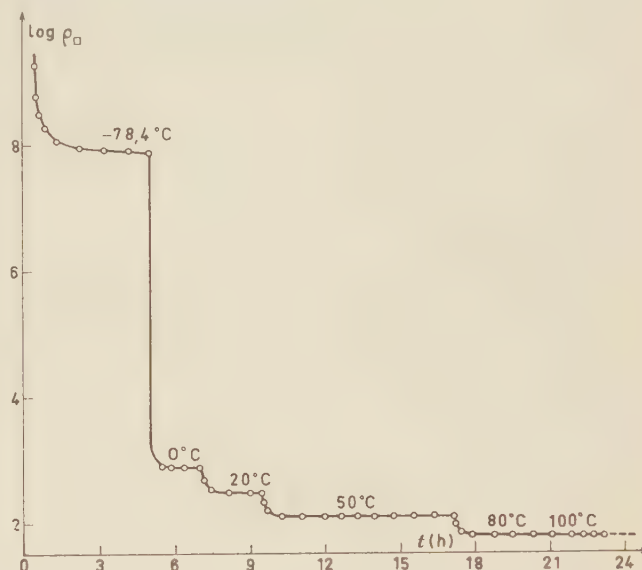


FIG. 13. — Evolution, à différentes températures, d'un dépôt d'or recueilli à 77,4 °K.

La chute de la résistance est brutale pour 194,7 °K. La stabilisation s'effectue progressivement et la pente de la courbe est pratiquement négligeable au bout de 1 heure. La résistivité superficielle de la couche est alors de $10^8 \Omega$. En réchauffant à la température de la glace, on observe aussi un brusque saut de la résistivité qui passe de $10^8 \Omega$ à $10^3 \Omega$. Les variations sont moins spectaculaires pour les autres températures, mais chaque élévation de température entraîne une diminution de la résistance. Par le maintien à 100 °C pendant 40 heures environ, la résistance prend une valeur de l'ordre de 20 Ω et une élévation de température de 10 °C ne donne plus de variation appréciable de la résistance.

Ces résultats concordent avec ceux de Suhrmann et Berndt [63] qui ont observé une résistivité superficielle initiale de l'ordre de $10^6 \Omega$ pour une épaisseur de 2 500 Å d'antimoine obtenue à 80 °K. Lorsque cette couche était portée à la température ordinaire, sa résistivité superficielle tombait irréversiblement à une valeur inférieure à 100 Ω . Buckel et Hilsch [64] ont constaté que la résistance résiduelle de dépôts de métaux supraconducteurs était considérablement plus élevée lorsqu'ils étaient formés à 4 °K au lieu de 300 °K, mais que cette anomalie disparaissait par recuit ultérieur de ces dépôts. Ils ont également

observé [65] que la diffraction électronique de ces couches donnait seulement quelques halos flous.

On peut imaginer que les particules évaporées se fixent au contact du support ou de la couche déjà condensée, formant ainsi une structure instable et amorphe.

De nombreux auteurs [66, 67] ont trouvé que les dépôts d'or évaporés sous mauvais vide (noirs d'or) ont une structure amorphe. Se basant sur l'hypothèse d'une structure lâche et lacunaire, Harris et coll. [68] ont évalué l'énergie de diffusion des sites vacants dans les noirs d'or d'après l'évolution de leurs résistivités électriques. En supposant pour nos couches une structure analogue aux noirs d'or, nous avons essayé de déterminer l'énergie d'activation de diffusion. Nous allons résumer brièvement le principe de la détermination de l'énergie d'activation de diffusion. Pour les détails nous renvoyons à l'article de Harris.

Pour simplifier, on adopte un modèle de particules sphériques dans lesquelles la diffusion des sites vacants se fait vers l'extérieur, et les surfaces d'égale concentration en sites vacants sont concentriques. A une température donnée, il se produit une diffusion des sites vacants en excès par rapport à l'équilibre thermique. Pour une telle répartition, la diminution relative des sites vacants par diffusion en fonction du temps est de la forme :

$$\frac{N_t - N_e}{N_0 - N_e} = A \sum_{n=1}^{\infty} n^{-2} \exp(-n^2 \lambda t), \quad (1)$$

où N_t est le nombre de sites vacants au temps t et dans un volume V , N_0 le nombre de sites vacants au temps $t = 0$, N_e le nombre de sites vacants à l'équilibre thermique, A une constante et :

$$\lambda = C \exp\left(-\frac{E}{KT}\right),$$

où C est une constante, K la constante des gaz et E l'énergie nécessaire pour le passage d'un atome d'un site à un site vacant adjacent.

Or, le libre parcours moyen des électrons de conduction dans le volume V est inversement proportionnel au nombre de sites vacants N [69]. On a donc :

$$\frac{N_t}{N_0} = \frac{R_t}{R_0}, \quad (2)$$

et :

$$\frac{N_t - N_e}{N_0 - N_e} = \frac{R_t - R_e}{R_0 - R_e}, \quad (3)$$

où les indices attribués à R correspondent aux indices de N , de sorte que, par exemple, R_t est le terme de la résistance électrique dû à un nombre de sites vacants N_t . Le terme R_t ne peut être mesuré directement. On peut décomposer la résistance totale R'_t au temps t en trois termes :

$$R'_t = R_t + R_T + R_F,$$

où R_T est dû à l'agitation thermique des atomes et indépendant du temps, R_F est relatif à la limitation

du libre parcours moyen à cause de la proximité des deux surfaces limites dans les films minces et R_t est dû à la limitation du libre parcours moyen par la présence des sites vacants. On peut considérer que R_F est indépendant du temps, si l'on néglige la variation de l'épaisseur de la couche au cours de l'évolution. On a au temps $t = \infty$:

$$R'_\infty = R_e + R_T + R_F. \quad (4)$$

Nous avons pris comme R'_∞ la valeur de la résistance après 40 heures de stabilisation à 100 °C. Finalement (1), (2), (3) et (4) donnent :

$$\frac{R'_t - R'_\infty}{R'_0 - R'_\infty} = A \sum_{n=1}^{\infty} n^{-2} \exp(n^{-2} \lambda t). \quad (5)$$

Les mesures de R' étant directes, on peut tirer l'énergie d'activation de diffusion des sites vacants par la relation :

$$E = K \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \ln\left(\frac{\lambda_1}{\lambda_2}\right), \quad (6)$$

où T_1 et T_2 sont deux températures différentes pour lesquelles nous avons fait les mesures d'évolution et λ_1 et λ_2 les coefficients de l'équation (5) pour les températures T_1 et T_2 . Dans la figure 14, nous

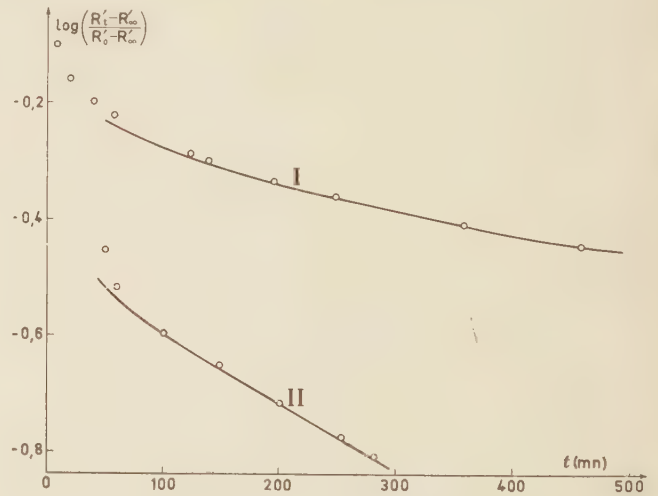


FIG. 14. — Variation de $\log \left(\frac{R'_t - R'_\infty}{R'_0 - R'_\infty} \right)$ en fonction du temps.
I : $T = 323$ °K. II : $T = 353$ °K.

avons représenté par des points les valeurs de mesures pour 323 et 353 °K. La courbe en trait plein est obtenue par le calcul de l'expression théorique de l'équation (5) pour une valeur de λ déterminée par tâtonnements successifs, de façon à obtenir la meilleure concordance avec les points expérimentaux. On en tire graphiquement les valeurs λ_1 et λ_2 pour les températures T_1 et T_2 , soit :

$$\lambda_1 = 1,22 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1} \text{ pour } T_1 = 323 \text{ °K}$$

et :

$$\lambda_2 = 4,2 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1} \text{ pour } T_2 = 353 \text{ °K}.$$

L'application à (6) donne :

$$E = 10,2 \text{ kcal/at. g.}$$

Cette valeur est très inférieure à celle que Harris et coll. [68] ont obtenue pour leurs noirs d'or, soit 23,5 kcal/at. g. La valeur obtenue est très faible, et cela montre que la couche est dans un profond déséquilibre et qu'il suffit d'un très léger apport d'énergie pour provoquer un réarrangement brutal. De plus, il ne faut pas oublier que les gaz absorbés à la température de l'azote liquide se désorbent continuellement et contribuent dans une très grande mesure à l'obtention de la faible valeur de l'énergie d'activation de diffusion des atomes. Le calcul montre que, pour nos conditions expérimentales, la quantité des gaz occlus peut atteindre plus de 25 % du nombre des atomes constituant la couche, en considérant tous les chocs gazeux efficaces au cours de l'évaporation.

G. — Variation de la résistivité en fonction de la température

Nous avons déjà mentionné que les couches métalliques granulaires présentent un coefficient de température négatif, ce qui les différencie du métal à l'état massif. Nous avons mesuré le coefficient de température moyen, α , entre 293 et 77,4 °K :

$$\alpha = \frac{1}{R} \cdot \frac{\Delta R}{\Delta T}.$$

Les supports employés étaient identiques à ceux de la figure 11. Les mesures étaient faites sur des dépôts non recuits, après 30 minutes de stabilisation.

La figure 15 représente les courbes $\alpha = f(\log \rho_{\square})$. La courbe I est relative au support de verre pyrex nu et la courbe II relative au support d'oxyde de bismuth. A résistivités superficielles identiques, le coefficient de température moyen est beaucoup plus faible pour les couches d'or sur oxyde de bismuth. Cet écart devient naturellement plus grand à épaisseur égale.

Le changement de groupe, c'est-à-dire le passage d'une structure granulaire à une structure continue avec changement du signe du coefficient de température moyen, a lieu lorsque la résistance superficielle est environ $10^4 \Omega$ pour les deux supports. Dans la figure 4, cette valeur de $\rho_{\square}$ correspond à peu près à une épaisseur de 30 Å sur l'oxyde de bismuth et de 60 Å sur le verre MO.

En réalité, le coefficient de température n'est pas une fonction linéaire de la température et notamment Mostovetch et Vodar ont montré que la résistivité des couches minces suit une loi exponentielle de la forme [10] :

$$R = A T^{-n} \exp\left(\frac{\theta}{T}\right). \quad (7)$$

où T est la température absolue, A , n et θ des constantes caractéristiques des dépôts. Ils ont déterminé par tâtonnement graphique les valeurs de θ et de n . Van Itterbeek et coll. [70] ont retrouvé la même relation pour les couches de fer dans le domaine de très basses températures.

Nous avons mesuré la résistance des dépôts d'or stabilisés, à des températures comprises entre la température ordinaire et 1,85 °K [71].

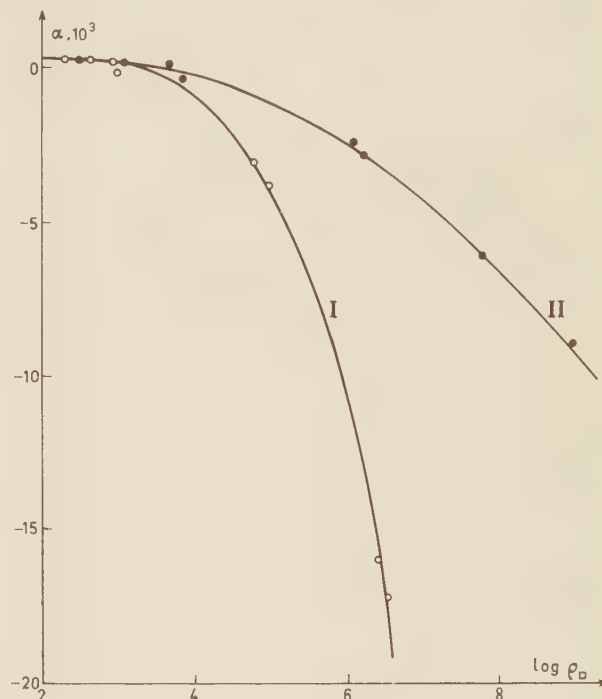


FIG. 15. — Variation de $\alpha = \frac{1}{R} \cdot \frac{\Delta R}{\Delta T}$ moyen entre 77,4 et 293 °K en fonction de $\log \rho_{\square}$.

I : or sur verre pyrex. II : or sur oxyde de bismuth.

Les températures fixes employées étaient les suivantes : température ordinaire (293 °K), CO₂ solide (194,7 °K), O₂ liquide (90,1 °K), N₂ liquide (77,4 °K), H₂ liquide (20,4 °K), H₂ au point triple (14 °K), He liquide (4,2 °K) et He liquide sous des basses pressions comprises entre la pression atmosphérique et 12,3 mm (entre 4,21 °K et 1,85 °K).

Les résistances étaient plongées dans le bain approprié et nous considérons que l'équilibre était atteint au bout d'une heure. Cette durée était nécessaire, car les dépôts étaient enfermés dans des ampoules vidées et le refroidissement se faisait principalement par conduction thermique le long des électrodes de molybdène.

La figure 16 donne l'allure générale des résultats relatifs à des dépôts d'or sur oxyde de bismuth et

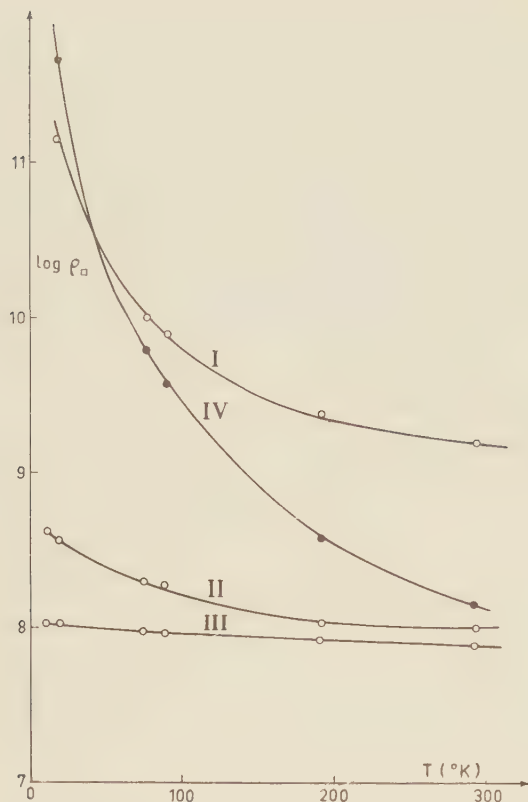


FIG. 16. — Variation de $\log \rho_{\square}$ en fonction de la température. I, II, III : or sur oxyde de bismuth. IV : or sur verre MO.

sur verre nu pour des épaisseurs différentes. La courbe I concerne un dépôt d'or de 10 Å environ sur un support d'oxyde de bismuth. Sa résistivité superficielle était $1,5 \cdot 10^9 \Omega$, et sa variation en fonction de la température est importante. La courbe II se rapporte à une couche d'or de 14 Å sur oxyde de bismuth. Sa résistivité superficielle est $1,12 \cdot 10^8 \Omega$ à la température ordinaire et, aux très basses températures, elle tend vers $1,5 \cdot 10^9 \Omega$. La courbe III a trait à une couche de 16 Å sur oxyde de bismuth, et sa résistivité superficielle est $7,6 \cdot 10^7 \Omega$ à la température ordinaire. La variation en fonction de la température est assez faible pour ces deux derniers dépôts. Par contre, la résistivité superficielle d'un dépôt d'or sur support nu et dont la valeur est $10^8 \Omega$ à la température ordinaire varie beaucoup plus (courbe IV). Ensuite, nous avons recherché la linéarité de la fonction

$\log \rho_{\square} T^n$ en fonction de $\frac{1}{T}$ en faisant varier la valeur

de n . La pente de la droite donne la valeur de θ . Les résultats pour la courbe I de la figure 16 sont donnés dans la figure 17. La constante n est voisine de 0,8. Cette constante varie peu avec le dépôt et, dans nos essais, elle est comprise entre 0,5 et 1 en général. Le tableau IV rapporte les valeurs de θ pour plusieurs dépôts d'or recueillis sur oxyde de bismuth et sur support de verre nu. θ varie beaucoup avec la résistivité superficielle quel que soit le support exa-

miné, comme d'ailleurs Mostovetch et Vodar l'ont constaté avec d'autres métaux, mais à valeur égale de $\rho_{\square}$, θ est beaucoup plus grand pour les couches d'or sur verre nu.

TABEAU IV

Support oxyde de Bi				
$\rho_{\square} (\Omega)$	$7,8 \cdot 10^7$	$1,1 \cdot 10^8$	$1,6 \cdot 10^9$	$9,5 \cdot 10^9$
$\theta (^{\circ}\text{K})$	1,4	2	20	300
Support verre MO				
$\rho_{\square} (\Omega)$	$8,3 \cdot 10^7$	$1,4 \cdot 10^8$	$7,9 \cdot 10^9$	
$\theta (^{\circ}\text{K})$	25	90	300	

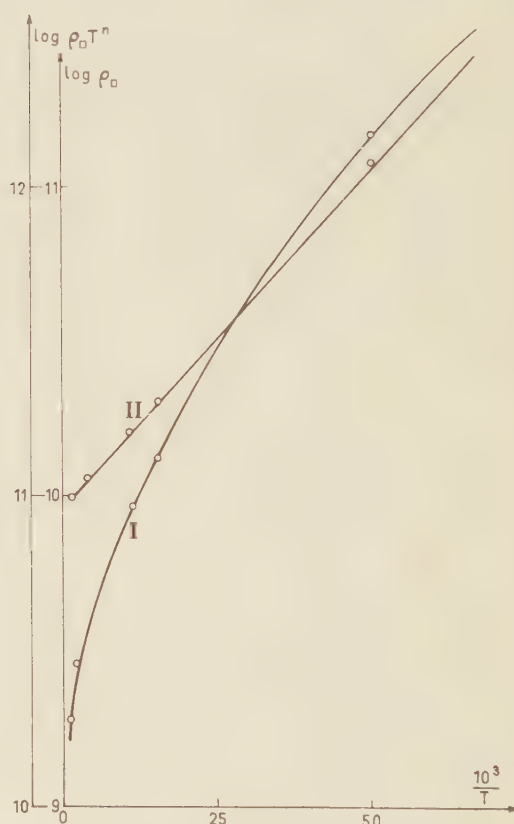


FIG. 17. — Or sur oxyde de bismuth, $\varepsilon = 10 \text{ \AA}$, $n = 0,78$.

$$\text{I : } \log \rho_{\square} = f\left(\frac{1}{T}\right) \quad \text{II : } \log \rho_{\square} T^n = f\left(\frac{1}{T}\right)$$

Nous avons rapporté dans la figure 18, sous la forme $\log \rho_{\square} T^n$ en fonction de $\left(\frac{1}{T}\right)$, la courbe II de la figure 16. La résistance de la couche croît avec la température, mais il est intéressant de constater que cette augmentation s'atténue vers les très basses températures, et tend même vers zéro au voisinage de 2 °K. La formule (7) de variation exponentielle n'est

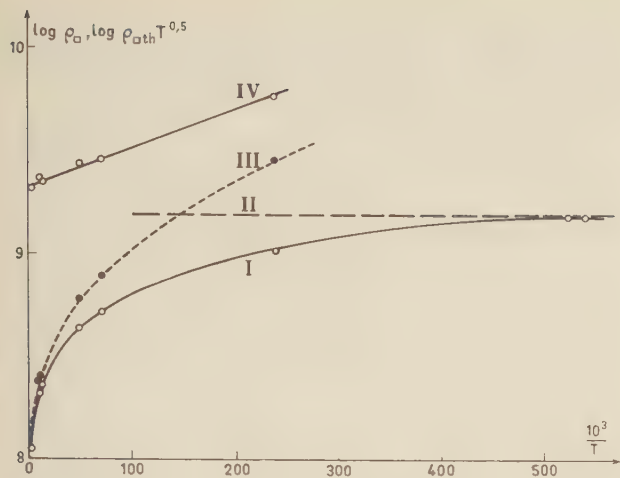


Fig. 18. — Or sur oxyde de bismuth, $\varepsilon = 14 \text{ \AA}$.

I : $\log \rho_{\square}$. II : $\log \rho_{\square \text{ tu}}$.
III : $\log \rho_{\square \text{ th}}$. IV : $\log \rho_{\square \text{ th}} T^{0.5}$.

plus applicable à toute la courbe, et l'on doit faire appel à une autre loi pour interpréter la variation observée. Nous y reviendrons plus tard.

H. — Effet du champ électrique

Bernamont [3] et, plus récemment, Colombani [72] et Van Itterbeek et coll. [73] ont signalé un léger écart à la loi d'Ohm des couches métalliques d'une épaisseur assez importante. Pour les couches granulaires, Mostovetch et Vodar [74, 75] ont constaté aux

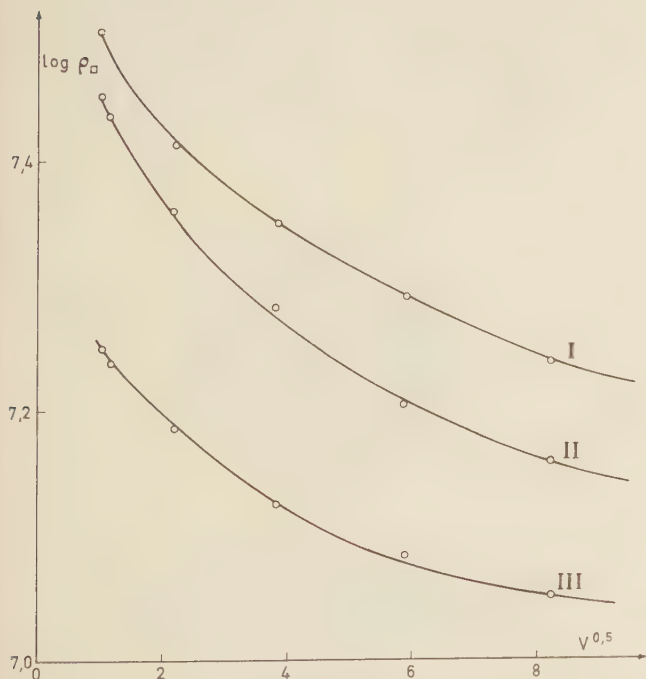


Fig. 19. — Valeurs de $\log \rho_{\square}$ en fonction de $V^{1/2}$, à 20.4°K .
I et II : sur oxyde de bismuth. III : sur verre nu.

basses températures la variation linéaire de $\log \rho_{\square}$ en fonction de E^2 dans le domaine des champs moyens. Nous avons effectué des mesures analogues sur nos dépôts d'or recueillis sur divers supports. A la température ordinaire et même à la température de l'azote liquide, nous n'avons pas observé d'écart à la loi d'Ohm. Les mesures faites sur des dépôts refroidis à la température de l'hydrogène liquide présentaient généralement une variation de la résistance électrique en fonction de la différence de potentiel appliquée. La variation observée est toujours une diminution de la résistance électrique, si la différence de potentiel croît. Trois exemples relatifs à des dépôts d'or sur oxyde de bismuth et sur verre nu sont donnés dans la figure 19.

I. — Cas d'un support recouvert d'une couche de semi-conducteur

Au cours de nos investigations sur l'influence de la nature du support sur la conductibilité électrique de couches minces d'or, nous avons étudié des sous-couches de quelques semi-conducteurs, à savoir : germanium, silicium et sélénium. Les résistivités spécifiques de ces semi-conducteurs à l'état pur sont respectivement : $0,089 \Omega \cdot \text{cm}$, $10 \Omega \cdot \text{cm}$ et $15^5 \Omega \cdot \text{cm}$, ce qui correspond, sous forme de couches minces de $100 \text{ \AA}$ environ, à des résistivités superficielles de $0,089 \cdot 10^6 \Omega$, $10^7 \Omega$ et $10^{11} \Omega$ si la résistivité spécifique des couches minces est la même que celles des éléments massifs. La résistivité des deux premiers éléments est telle que nous n'avons pu les utiliser que sous de très faibles épaisseurs, mais, dans ces cas, nous n'avons observé aucune influence de ces sous-couches sur les propriétés des dépôts d'or, par rapport aux dépôts sur verre nu.

Dans le cas d'une sous-couche de sélénium de l'ordre de $100 \text{ \AA}$, nous avons observé une croissance de la conductibilité de l'or assez importante à savoir $\rho_{\square} = 10^8 \sim 10^9 \Omega$ pour une épaisseur de $20 \sim 25 \text{ \AA}$, à condition que le flux d'évaporation de l'or ne dépasse pas $\sim 4 \mu\text{g}/\text{mn} \cdot \text{cm}^2$ du support. La résistivité du sélénium pur cristallisé croît généralement avec l'addition des impuretés métalliques [76]. Une couche de sélénium de $100 \text{ \AA}$ aurait donc une résistivité superficielle supérieure à $10^{11} \Omega$. En réalité, pour une épaisseur de $250 \text{ \AA}$, la valeur de $\rho_{\square}$ était très supérieure à $10^{12} \Omega$. D'autre part, nous avons constaté que l'épaisseur de la sous-couche de sélénium n'influait pas sur l'effet observé pour les épaisseurs de sélénium, entre 50 et $250 \text{ \AA}$ environ. Par contre, pour les couches d'or recueillies sur des dépôts de sélénium dont l'épaisseur est supérieure à $300 \text{ \AA}$, on n'observait plus l'effet particulier que nous allons décrire ci-après. Ces remarques semblent éliminer la possibilité d'un effet perturbateur de la conductibilité propre du sélénium.

Quand le flux d'évaporation de l'or sur les sous-

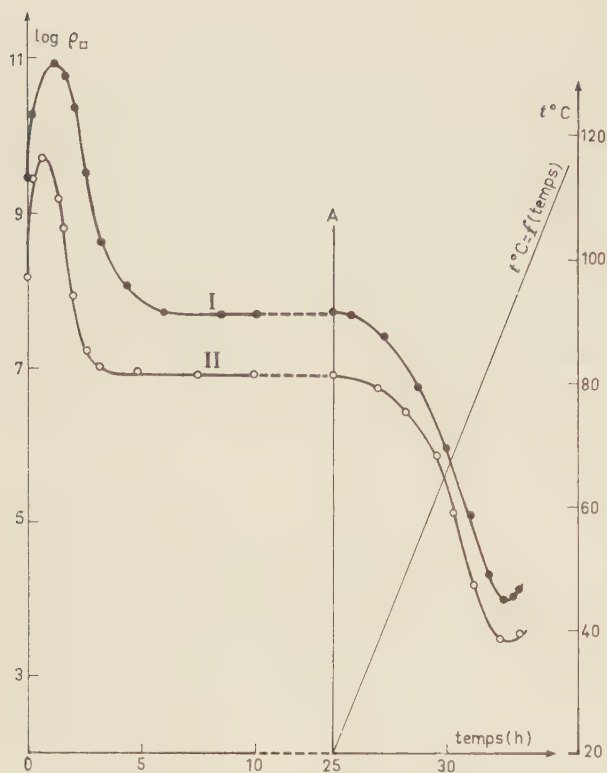


Fig. 20. — Evolution spontanée et recuit des dépôts de Au sur Se.
A : début du recuit.

couches de sélénium devenait grand, on n'observait pas non plus le même effet. D'autre part, nous avons constaté qu'une couche d'or de 30 Å évaporée presque instantanément sur une sous-couche de sélénium est sensible à la lumière du tungstène incandescent. Ce n'est là qu'une grossière constatation qualitative. Ce point mériterait d'être approfondi.

Nous avons évité de préparer les sous-couches de sélénium trop longtemps avant de les recouvrir d'or, car ces dépôts subissaient une lente transformation et, au bout d'une semaine de contact avec l'air, ils prenaient une teinte rouge et ne donnaient pas les mêmes résultats.

L'effet d'une sous-couche de sélénium n'est pas seulement une augmentation de la conductibilité de l'or; le caractère spécifique de ces couches est dans le mode d'évolution de la résistivité. L'évolution spontanée n'est pas la même pour toutes les couches. On peut en gros classer les variations en trois catégories : la résistance électrique présente une brutale augmentation suivie d'une brusque diminution après avoir passé par un maximum (fig. 20). C'est pour les dépôts de ce groupe que se manifeste aussi plus tard l'évolution la plus importante au recuit. Les dépôts du second cas présentent une chute de la résistance électrique, immédiatement après l'arrêt de l'évaporation de l'or (courbe III de la figure 21). Le troisième cas correspond à l'évolution régulièrement croissante vers l'infini (courbe I de la figure 21). La

stabilisation de tous ces dépôts se fait lentement et, au bout d'une vingtaine d'heures de vieillissement sous vide à la température ordinaire, la résistance montre une parfaite constance.

Le recuit ménagé des couches d'or sur sélénium fait apparaître d'importantes variations de la résistance électrique. La région à droite des figures 20 et 21 donne des exemples d'évolution provoquées par le recuit. La température des dépôts maintenus sous vide était élevée de 0,2 °C/mn et suivie à l'aide d'un thermocouple enrobé dans un support de verre situé au voisinage des supports étudiés. Il était nécessaire que le recuit soit très progressif, car un recuit brutal faisait évoluer la résistance de la couche vers l'infini et on constatait dans tous les cas une destruction rapide. L'élévation de la température était exécutée comme suit : pendant 5 minutes la température était élevée de 2,1 degrés et pendant les 5 minutes suivantes on laissait l'équilibre s'établir et ainsi de suite par palier toutes les 10 minutes.

La résistance baissait rapidement puis croissait après avoir passé par un minimum. Dans tous les cas examinés ce minimum correspond à la température de 92 °C. Le tableau V donne dans la première colonne la valeur de ρ_0 initiale, dans la deuxième colonne la valeur après vieillissement de 25 heures et, dans la troisième colonne, la valeur minimum quand la température du recuit a atteint 92 °C.

Nous avons effectué l'étude des couches Au/Se en diffraction électronique. A cet effet, nous avons préparé des dépôts de sélénium et d'or plus épais et respectivement de 300 Å et de 100 Å sur une grille

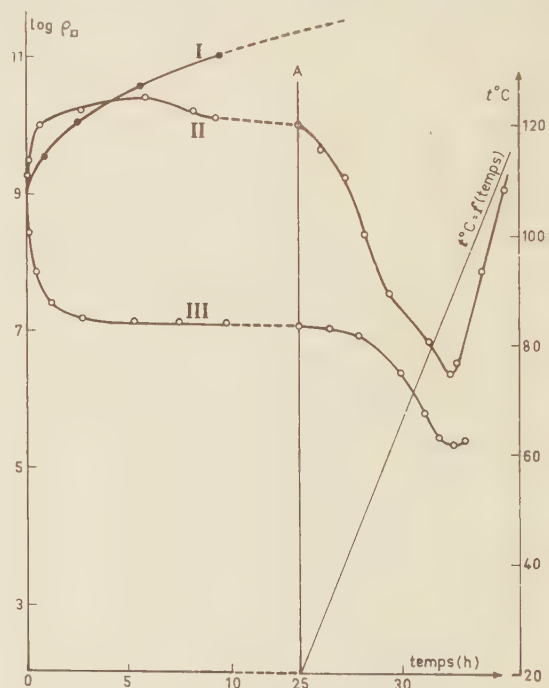


Fig. 21. — Evolution spontanée et recuit des dépôts de Au sur Se.
A : début du recuit.

TABLEAU V

$\rho_{\square}$ initial (Ω)	après 25 heures (Ω)	à 92 °C (Ω)
$2,8 \cdot 10^9$	$5,6 \cdot 10^7$	$9 \cdot 10^3$
$1,6 \cdot 10^8$	$7,9 \cdot 10^6$	$3 \cdot 10^3$
10^9	10^{10}	$2,5 \cdot 10^6$
10^9	$1,2 \cdot 10^7$	$2,2 \cdot 10^5$

porteuse d'un film de carbone amorphe.

A la température ordinaire nous obtenons le diagramme de la figure 22a. Le sélénium est amorphe et les grains d'or très petits se manifestent sur le diagramme par des anneaux de diffraction très flous.

Un chauffage très progressif de 0,2 °C/mn est ensuite produit au sein même du diffracteur et suivi à l'aide d'un micro-thermocouple fixé sur le support de la grille. On assiste alors à une cristallisation du dépôt de sélénium tandis que les anneaux de l'or s'affinent. On obtient au voisinage de 100 °C des monocristaux de sélénium dont le diagramme est donné dans la figure 22b. La figure 23 montre qu'il s'agit de monocristaux de sélénium du système hexagonal, orientés d'une manière prépondérante suivant le plan (010) qui est parallèle au plan du support. Les cons-

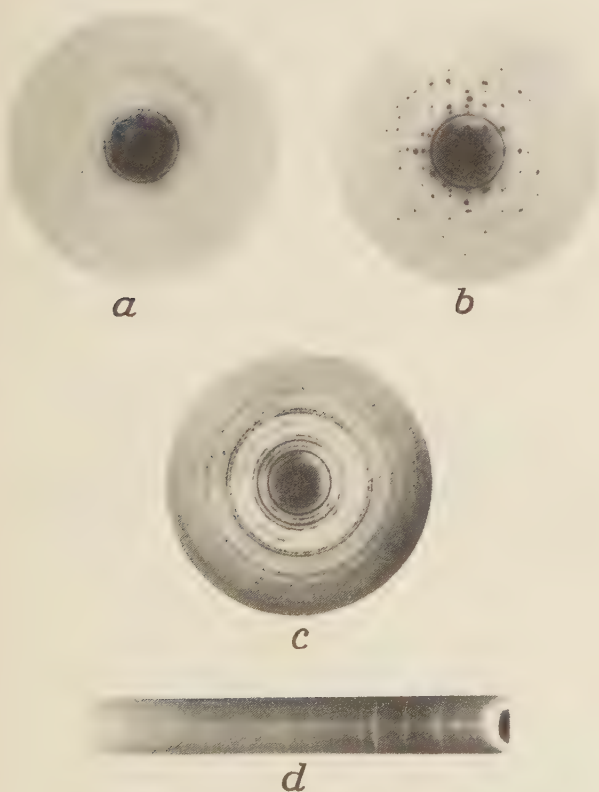
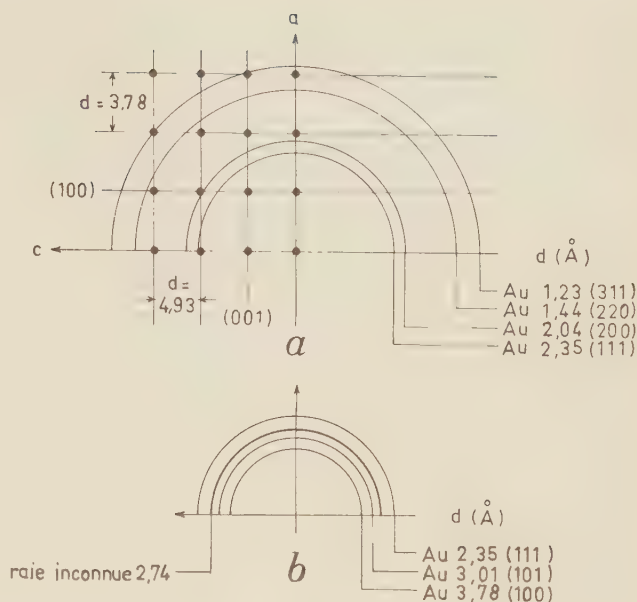


FIG. 22.

FIG. 23. — a : relatif à la figure 22b;
b : relatif à la figure 22c.

tantes sont: $d(001) = 4,93 \text{ \AA}$ et $d(100) = 3,78 \text{ \AA}$. Un chauffage brusque ne donne pas ces résultats.

Si on poursuit le recuit, le diagramme se transforme et donne la figure 22c vers 140 °C. Les taches relatives aux monocristaux de sélénium disparaissent, tandis que les anneaux d'or se scindent en formant des multitudes de taches. On voit qu'à cette température déjà, l'or se cristallise en formant des gros grains. De plus, on observe des anneaux étrangers aux éléments en question. En particulier, la raie correspondant à une distance réticulaire $d = 2,74 \text{ \AA}$ est particulièrement intense ($I = 100$) et ne correspond ni au réseau cubique de l'or ni à celui du système hexagonal du sélénium pur (A.S.T.M. 6-0362). Si on continue le recuit, le sélénium se vaporise peu à peu et, vers 180 °C, il ne reste plus que les anneaux de diffraction de l'or; les grains d'or deviennent de plus en plus gros, mais sans orientations préférentielles.

D'autre part, nous avons voulu nous assurer par un examen aux rayons X de la présence d'un composé possible qui se manifeste au cours du recuit. Pour avoir une épaisseur suffisante, nous avons déposé sur un support de verre une couche de sélénium de 100 Å, puis une couche d'or de 30 Å, puis une couche de sélénium de 100 Å et ainsi de suite jusqu'à ce que l'épaisseur totale atteigne environ 1 000 Å. L'examen a été fait par la méthode de Debye-Scherrer. Le dépouillement du diagramme de l'échantillon permet d'identifier, en dehors de l'or et du sélénium, quatre raies supplémentaires : deux raies étrangères ($d = 2,78 \text{ \AA}$, $d = 0,98 \text{ \AA}$) et deux raies coïncidant avec les raies du sélénium, mais dont les intensités sont différentes de celles des raies indiquées dans la fiche A.S.T.M. n° 6-0362 ($d = 1,66 \text{ \AA}$, $d = 1,52 \text{ \AA}$).

Le nombre de raies n'était pas suffisant pour pouvoir déterminer les caractéristiques cristallographiques d'un composé possible, ni pour trancher de la nature du phénomène.

Nous pensons que l'étude sur la couche multiple Au/Se n'est qu'effleurée. Nous nous sommes limité à décrire les phénomènes expérimentaux que nous avons observés et qui ne sont que de grossières constatations qui mériteraient d'être développées.

Les mesures de la résistivité des dépôts correspondant à la courbe II de la figure 20 pour les basses températures donnent la figure 24. On en tire, pour n et θ respectivement, les valeurs 0,045 et 0,12 °K, ce qui fait supposer un travail de sortie très faible. Nous pensons que la conduction se ferait par une succession de contacts métal-semi-conducteur-métal. Quoi qu'il en soit, il faudrait d'autres études approfondies pour coordonner les phénomènes que nous avons observés et donner une interprétation cohérente du mécanisme de la conduction électrique dans les couches minces d'or sur sélénium.

II. — ESSAI D'INTERPRETATION DE LA CONDUCTION DANS LES COUCHES GRANULAIRES D'OR

Lorsque la couche est continue, on attribue généralement sa grande résistivité spécifique à la limitation du libre parcours moyen des électrons due à la proximité des deux surfaces limites. Cette idée, émise par Thomson [77], a été élaborée ultérieurement par Lovell [5], Fuchs [78] et, plus récemment, par Sondheimer [79]. Les formules proposées ne peuvent d'ailleurs être vérifiées expérimentalement que pour les couches d'épaisseur suffisamment élevée pour que l'on puisse négliger l'influence des irrégularités de surface. Les expériences récentes effectuées par Mayer et coll. [80] ainsi que par Worden et coll. [81] montrent que la théorie s'applique avec une certaine approximation pour des épaisseurs supérieures à 150 Å environ dans le cas des métaux alcalins.

Lorsque l'épaisseur diminue et que la couche devient granulaire, la conduction n'est plus de caractère métallique mais doit se faire par sauts des électrons à travers les espaces intergranulaires. On peut trouver une certaine analogie de la conduction des couches granulaires avec celle des contacts électriques ou des poudres métalliques. Pour expliquer le mécanisme du passage des électrons d'un grain à un autre, plusieurs hypothèses ont été avancées.

Frenkel [82], Mostovetch et Vodar [10] et Nifontoff [83] ont proposé l'émission thermoélectronique; Van Geel [84] a préconisé l'autoémission électronique [85], et l'interprétation par effet tunnel a été tentée par Frenkel [86], Holm [87], Kurtchatoff et coll. [88] et Nifontoff [89]. Une interprétation parti-

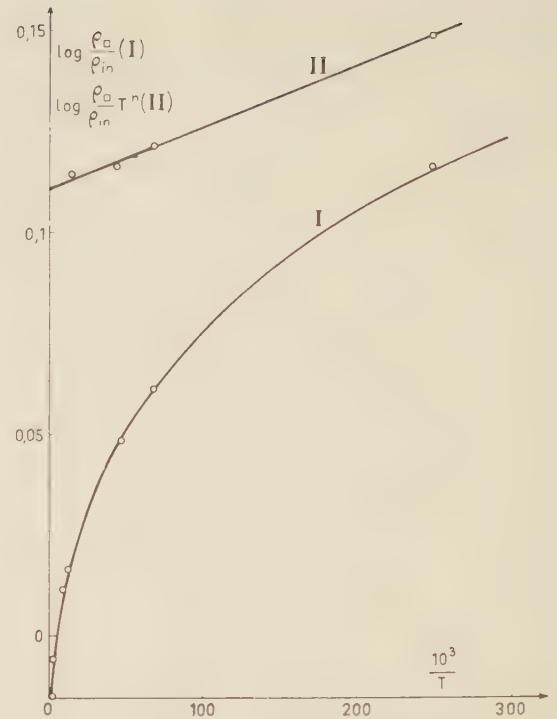


FIG. 24. — Effet de température ($n = 0,045, \theta = 0,12$ °K).
Au/Se de $\rho_{in} = 3 \cdot 10^3 \Omega$ ($\rho_{in} : \rho_{\square}$ initial).

culière a été proposée par Mostovetch [44] et Vodar [75]. Les valeurs de travail de sortie anormalement faibles constatées dans leurs couches ont amené ces auteurs à supposer une structure pseudo-continue où les espaces intergranulaires pourraient être assimilés à des distances interatomiques accrues. Remarquons que leurs études comportaient principalement des métaux réfractaires dont la mobilité sur les supports est très faible. (Une couche de platine obtenue par évaporation sous vide de $\rho_{\square} = 10^6 \Omega$ ne se détruit pas par un recuit sous vide à ~ 350 °C). Il n'en est

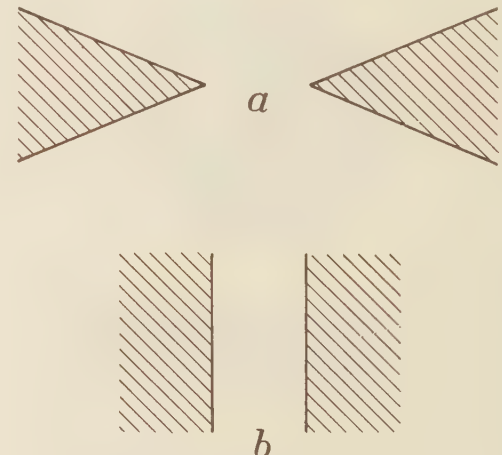


FIG. 25. — Formes des grains.
a : forme en pointe; b : surface plane.

probablement pas de même pour des métaux de point de fusion peu élevé, tels que l'or.

Dans ce qui suit nous allons essayer d'interpréter nos résultats expérimentaux par l'émission thermoélectronique en nous basant sur une géométrie de répartition uniforme des grains plus ou moins espacés selon l'affinité entre l'or et le support. Pour la forme des grains, nous avons adopté le modèle sphérique qui est intermédiaire entre la forme en pointe et la surface plane (fig. 25).

A. — Emission thermoélectronique et considération de la force image

L'application de la statistique de Fermi-Dirac aux électrons libres dans les métaux conduit à la relation bien connue donnant le courant d'émission thermoélectronique [90] :

$$I_{th} = A_0 T^2 \exp\left(-\frac{\varphi}{kT}\right), \quad (8)$$

où φ est le travail de sortie des électrons, k la constante de Boltzmann, T la température absolue et :

$$A_0 = \frac{4\pi m e k^2}{h^3},$$

où m et e sont respectivement la masse et la charge de l'électron et h la constante de Planck.

Une fois extraits, les électrons qui participent au courant thermoélectronique suivent la loi maxwellienne de la répartition énergétique. Pour ce passage du domaine d'application de la statistique de Fermi à celui de Maxwell, il existe une barrière de potentiel qui est la somme du travail de sortie et de la hauteur du niveau de Fermi. L'existence de cette barrière a été mise en évidence d'une manière directe par la diffraction électronique [91]. Nous allons l'illustrer par la considération du phénomène de la force image. Lorsqu'un électron est libéré de la surface d'un métal il est soumis à sa force image créée à l'intérieur du

métal; cette force est de la forme : $\vec{f}(x) = -\frac{e^2}{4x^2}$,

où x est la distance entre la surface métallique et l'électron. Il est évident que cette expression n'est valable qu'à partir d'une certaine distance critique, x_0 , mal connue, à l'intérieur de laquelle la courbe de la force doit rebrousser pour s'annuler. La nature de la force exercée sur un électron se trouvant à l'intérieur de x_0 dépendrait de la nature du métal, de l'état de surface et de la structure locale. De toute façon, pour qu'un électron se déplace jusqu'à l'infini depuis la surface métallique, il lui faut fournir un travail correspondant à la surface hachurée de la figure 26a qui s'identifie à la barrière de potentiel χ .

Nous venons d'illustrer la barrière de potentiel par la considération classique de la force image en présence d'une seule surface métallique. Si maintenant, une seconde surface est placée devant la première, un électron s'échappant de la première sera aidé par

la force image qu'il crée derrière la seconde surface. De ce fait la barrière de potentiel sera abaissée d'une certaine quantité. Nous allons examiner, dans le cas de deux surfaces mises en regard, l'influence des forces images non seulement de premier ordre mais aussi des forces images créées par les réflexions d'ordres supérieurs.

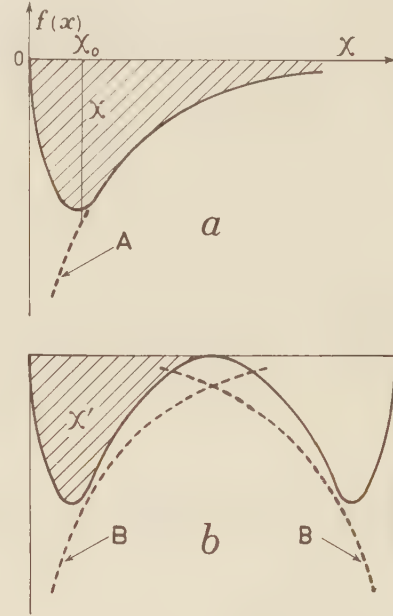


FIG. 26. — a : force agissant sur un électron s'échappant d'un métal (A : force image).
b : force agissant sur un électron se trouvant entre deux surfaces métalliques.
(B : forces images du premier ordre).

Considérons deux sphères métalliques de rayons r dont les centres O et O' sont distants de l . Soit un électron se trouvant sur la ligne des centres et à une distance d de O . Il est soumis à une force totale (voir l'appendice) :

$$\vec{F} = (\vec{F}_1 + \vec{F}_2) + (\vec{F}'_1 + \vec{F}'_2),$$

où :

$$\vec{F}_1 = \vec{f}_1 + \sum_2^{\infty} \vec{f}_{2n-1},$$

et :

$$\vec{F}_2 = \sum_1^{\infty} \vec{f}_{2n},$$

$\vec{f}_1$ étant la force image de premier ordre par rapport à la sphère 0 et $\vec{f}_{2n-1}$ et $\vec{f}_{2n}$ les forces images d'ordres supérieurs respectivement créées dans O et O' en partant de la première image créée dans O . $\vec{F}'_1$ et $\vec{F}'_2$ sont les séries des forces images identiques dérivant de la première image créée dans O' ($\vec{F}_1$ et $\vec{F}'_2$ dues aux images créées dans O et $\vec{F}'_1$ et $\vec{F}_2$ à celles créées dans O'). Le potentiel dû à la somme de ces forces images s'exprime par :

$$U_{(a)} = \chi - \frac{r e^2}{2(d^2 - r^2)} - \frac{r^3 e^2}{(l - b)^2 - r^2} \left[\frac{1}{b(d - b)} - \frac{1}{b^2} \log \frac{1}{d - b} + \frac{1}{r[d - (l - b)]} - \frac{1}{r(l - b)} \log \frac{d}{d - (l - b)} \right] \\ - \frac{r e^2}{2(d'^2 - r^2)} - \frac{r^3 e^2}{(l - b)^2 - r^2} \left[\frac{1}{b(d' - b)} - \frac{1}{b^2} \log \frac{d'}{d' - b} + \frac{1}{r[d' - (l - b)]} - \frac{1}{r(l - b)} \log \frac{d'}{d' - (l - b)} \right],$$

où d et d' sont respectivement les distances de l'électron aux centres des grains O et O' , m la distance entre le centre d'une sphère et le point de focalisation des forces images créées dans cette sphère et :

$$b = \frac{1}{2}(l - \sqrt{l^2 - 4r^2}).$$

La nouvelle barrière de potentiel χ' (fig. 26b) devient alors :

$$\chi' = U\left(\frac{l}{2}\right) = \chi - \gamma \frac{e^2}{a}, \quad (9)$$

où a est la plus petite distance entre les surfaces des deux sphères et :

$$\gamma = \frac{1}{1 + \frac{a}{4r}} - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{b} - \frac{1}{r} \right) - \frac{r^2 a^2}{\left(\frac{l}{2} - b\right) [(l - b)^2 - r^2]} \\ + \frac{r^3 a}{(l - b)^2 - r^2} \left[\frac{1}{b^2} + \frac{1}{r(l - b)} \right] \log \frac{\left(1 - \frac{2b}{l}\right)^2}{\left(1 - \frac{2b}{l - a}\right) \left(1 - \frac{2b}{l + a}\right)}. \quad (10)$$

Le premier terme de l'expression de γ est dû aux deux forces images de premier ordre et les deux autres termes sont relatifs aux forces images d'ordres supérieurs.

La valeur de γ dépend donc de a et de r , c'est-à-dire de l'épaisseur équivalente ε et de la distance intercentre l . En effet, imaginons sur une surface plane une répartition régulière de grains sphériques de rayon r et de distance intercentre l . Soit N le nombre de ces grains sur une surface S . On a :

$$S\varepsilon = \frac{4\pi}{3} r^3 N \quad \text{et} \quad l^2 = \frac{S}{N}.$$

D'où :

$$r = \left(\frac{3}{4\pi} \varepsilon \right)^{1/3} l^{2/3}. \quad (11)$$

Et, puisque :

$$a = l - 2r,$$

on a :

$$a = l^{2/3} \left[l^{1/3} - \left(\frac{6}{\pi} \varepsilon \right)^{1/3} \right], \quad (12)$$

et :

$$\gamma = \frac{\left(\frac{48}{\pi} \varepsilon \right)^{1/3}}{l^{1/3} - \left(\frac{6}{\pi} \varepsilon \right)^{1/3}} \quad (13)$$

Voici quelques valeurs numériques de γ (tableau VI) pour les électrons se trouvant sur la ligne des centres dans une telle couche métallique, en supposant $l = 90 \text{ \AA}$ dans le cas des supports d'oxyde de

TABLEAU VI

Support	$l(\text{\AA})$	$\rho_{\square}(\Omega)$ (fig. 4)	$\varepsilon(\text{\AA})$ (fig. 4)	$r(\text{\AA})$	$a(\text{\AA})$	γ		$\gamma \frac{e^2}{a}$ (eV)
						1 ^{er} terme	correct.	
Oxyde de Bi	90	10^{11}	5	22	46	0,65	— 0,11	0,17
		$1,5 \cdot 10^9$	10	27	36	0,79	— 0,08	0,28
		$1,4 \cdot 10^8$	14	30	30	0,80	— 0,06	0,36
		$2,5 \cdot 10^6$	30	39	12	0,92	— 0,03	1,06
Verre MO	170	10^{11}	35	62	46	0,84	— 0,04	0,25
		$2,5 \cdot 10^9$	45	67	36	0,88	— 0,03	0,34
		$6 \cdot 10^8$	50	70	30	0,90	— 0,02	0,42
		$3 \cdot 10^7$	68	78	14	0,95	— 0,00	0,97

bismuth et $l = 170 \text{ \AA}$ dans le cas des supports de verre MO (nous déterminerons ces valeurs de l plus loin).

Appliquons maintenant un champ électrique uniforme E dirigé de O' à O . Lorsque E n'est pas très élevé, la barrière χ' est diminuée de $1/2 e E a$ pour l'émission de O à O' , et augmentée de la même quantité pour l'émission du sens appposé. Finalement, la densité du courant thermoélectronique de O à O' devient :

$$I_{oo'} = A_0 T^2 \cdot \exp \left(- \frac{\varphi - \gamma \frac{e^2}{a}}{kT} \right) \cdot 2 \operatorname{sh} \left(\frac{e E a}{2kT} \right). \quad (14)$$

Si nous appliquons une différence de potentiel de l'ordre de 100 V sur une couche de $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$, on a environ $e E a = 10^{-4} \text{ eV}$, en négligeant la chute de potentiel à l'intérieur des grains. A la température ordinaire, kT est de l'ordre de 10^{-2} eV et on a donc :

$$e E a \ll kT.$$

On a, par conséquent :

$$2 \operatorname{sh} \left(\frac{e E a}{2kT} \right) \cong \frac{e E a}{kT}.$$

De la relation (14), on tire la valeur de la conductivité superficielle $\sigma_{\square}$:

$$\sigma_{\square} = \frac{B e T}{k} \cdot a \cdot \exp \left(- \frac{\varphi - \gamma \frac{e^2}{a}}{kT} \right), \quad (15)$$

où B une constante caractéristique de chaque couche. Cependant, on peut considérer B comme constante d'une couche à l'autre; on voit dans le tableau VI que l'on observe approximativement une même valeur de $\rho_{\square}$ pour une même valeur de a donnée.

B. — Variation

avec l'épaisseur de la conductibilité électrique des couches granulaires d'or

Nous avons déjà admis implicitement qu'au cours d'une évaporation les atomes d'or arrivent sur le support sous un flux constant et uniformément réparti, et que, dès les premières couches atomiques, tous les noyaux de condensation se forment; et plus l'affinité entre le métal et la substance support est grande, plus la mobilité des atomes du métal est faible de même que la distance entre les noyaux de condensation. Les atomes arrivant ultérieurement font croître le volume des noyaux déjà formés et la distance intergranulaire, a , diminue. C'est ce stade qui correspondrait au domaine A de la figure 4. A un moment donné, où l'épaisseur de la couche s'approche d'une sorte d'épaisseur critique ϵ_c telle que a devient nul, c'est-à-dire que les lacunes intergranulaires commencent à être comblées, on devrait observer une chute de la résistivité. Si l'on suppose schématiquement une répartition régulière de ces

grains et un accroissement sphérique de ceux-ci, on a approximativement d'après (12), (13) et (15) :

$$\log \rho_{\square} = C + \beta y, \quad (16)$$

où

$$\beta = -1,06 \frac{e^2}{kT} = -5,9 \cdot 10^2 \text{ \AA} \quad \text{pour } T = 300 \text{ } ^\circ\text{K},$$

$$y = \frac{\epsilon^{1/3}}{l^{2/3}} (l^{2/3} - 1,5 \epsilon^{2/3}) \text{ \AA}^{-1},$$

et C une constante, si l'on considère χ constant et que l'on néglige la variation du terme $\log a$ devant celle de βy (dans le domaine que nous avons exploré $\Delta(\log a) < 1$, tandis que $\Delta(\beta y) \approx 20$).

La relation $\log \rho_{\square} = f(y)$ serait donc linéaire avec une pente $\beta = -5,9 \cdot 10^2 \text{ \AA}$. Nous avons transformé les courbes expérimentales $\log \rho_{\square} = f(\epsilon)$ dans la forme $\log \rho_{\square} = f(y)$ en donnant différentes valeurs à β (fig. 27 et 28). On obtient, pour les supports d'oxyde de bismuth, une droite dont la pente correspond à la valeur théorique pour $l = 90 \text{ \AA}$ dans le domaine des épaisseurs équivalentes allant jusqu'à $\sim 35 \text{ \AA}$.

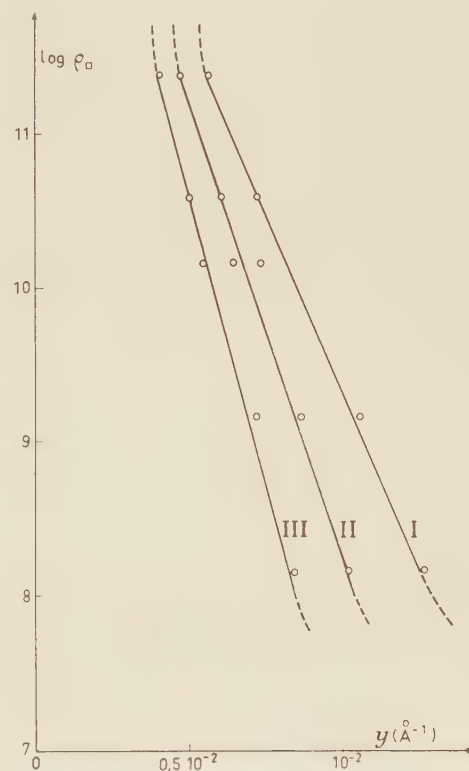


FIG. 27. — Valeurs de $\log \rho_{\square}$ en fonction de y (sur oxyde de bismuth).

$$y = \frac{\epsilon^{1/3}}{l^{2/3} (l^{2/3} - 1,5 \epsilon^{2/3})}.$$

- I : $l = 80 \text{ \AA}$, $\beta = 5,2 \cdot 10^2 \text{ \AA}$.
 II : $l = 90 \text{ \AA}$, $\beta = 5,8 \cdot 10^2 \text{ \AA}$.
 III : $l = 100 \text{ \AA}$, $\beta = 7,6 \cdot 10^2 \text{ \AA}$.

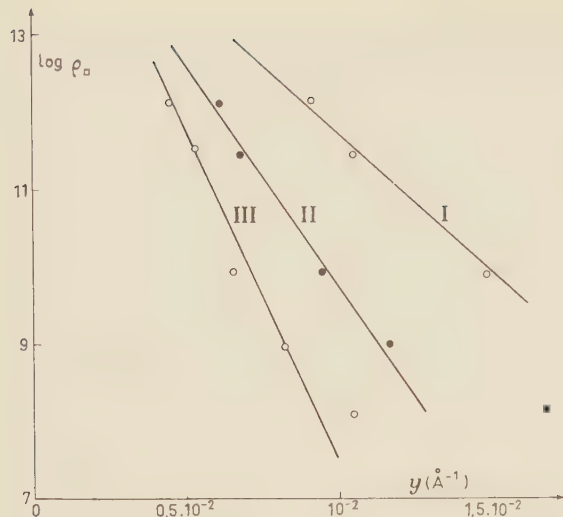


FIG. 28. — Valeurs de $\log \rho_s$ en fonction de y (sur verre).

- I : $l = 140 \text{ \AA}$, $\beta \approx 3,2 \cdot 10^3 \text{ \AA}$.
 II : $l = 170 \text{ \AA}$, $\beta \approx 5,5 \cdot 10^3 \text{ \AA}$.
 III : $l = 200 \text{ \AA}$, $\beta \approx 7,8 \cdot 10^3 \text{ \AA}$.

Dans le cas des supports de verre MO, on atteint la pente théorique avec $l = 170 \text{ \AA}$, pour les épaisseurs allant jusqu'à $\sim 70 \text{ \AA}$.

On doit avoir théoriquement $l = 2\epsilon_c$ d'après la formule (12). L'examen de la figure 4 montre que l'épaisseur critique ϵ_c se situe à $\sim 35 \text{ \AA}$ sur le support d'oxyde de bismuth, ce qui correspond à $l \approx 70 \text{ \AA}$. Sur le support de verre MO, $\epsilon_c \approx 70 \text{ \AA}$ et $l \approx 140 \text{ \AA}$. Ces valeurs de l sont de l'ordre de grandeur de celles que nous avons déjà déterminées. La valeur de l pour F_2Mg semble être $\sim 200 \text{ \AA}$. Si les valeurs de l déterminées dans les figures 26 et 27 donnent pour ϵ_c des valeurs supérieures aux valeurs lues dans la figure 4, cela pourrait être dû au fait que la répartition des grains n'est pas régulière et que le nombre de lacunes commence à diminuer avant que l'on atteigne l'épaisseur critique correspondant aux valeurs statistiques moyennes de l . Le nombre des grains est inversement proportionnel à l^2 , soit $\sim 1,2 \cdot 10^{12}/\text{cm}^2$ sur oxyde de bismuth et $\sim 3,4 \cdot 10^{11}/\text{cm}^2$ sur verre MO pour les dépôts condensés à la température ordinaire.

Il serait intéressant d'étudier les propriétés optiques dans ce domaine pour vérifier si l'anomalie des propriétés optiques [92] se manifeste pour des épaisseurs critiques différentes suivant la nature du support.

C. — Influence de la température sur la conductibilité électrique des couches granulaires

Nous avons vu que l'on obtient expérimentalement l'expression :

$$\log \rho_s T^n = A + \frac{\theta}{T}$$

où A est une constante et :

$$\theta = \frac{\varphi - \gamma \frac{e^2}{a}}{k} \quad (18)$$

Remarquons que les valeurs de n déterminées par tâtonnement ne sont pas tout à fait égales à l'unité, comme la formule théorique (15) le prévoit. θ peut être considéré comme une sorte de travail de sortie effectif exprimé en $^\circ\text{K}$. φ doit être une fonction des différents paramètres qui tiennent compte des particularités des couches minces. Le terme $-\gamma \frac{e^2}{a}$ représente la contribution des forces images.

Nous avons vu que la valeur de θ déterminée expérimentalement est plus élevée sur les supports de verre MO que sur ceux d'oxyde de bismuth. On peut expliquer partiellement cet écart par une hypothèse déjà vieille, basée sur la dilatation différentielle entre le support et le métal. En effet, si l'on admet un coefficient de dilatation [93] de $13 \cdot 10^{-6}$ pour l'or et de $4 \cdot 10^{-6}$ pour le support, sans distinction de nature, on aura, pour une baisse de température de 200 degrés, une dilatation de a dépendante de l et de ϵ d'après la relation :

$$\Delta a \approx 8 \cdot 10^{-4} l^{2/3} (3,8 \epsilon^{1/3} - l^{1/3})$$

Si l'on considère deux couches sur des supports différents, mais de même valeur de a , la dilatation de la largeur a est plus grande sur le support de verre MO que sur l'oxyde de bismuth. Lorsque $a = 30 \text{ \AA}$, la formule (18) prévoit :

$$\theta_{\text{MO}} - \theta_{\text{Bi}_2\text{O}_3} \approx 30 \text{ } ^\circ\text{K}$$

En réalité, l'écart est beaucoup plus élevé. D'autre part, sur une nature de support donnée, la variation de θ observée en fonction de l'épaisseur est beaucoup plus faible que celle prévue dans la formule (18).

La courbe I de la figure 17 représente la variation de la résistance d'une couche d'or de valeur ohmique élevée déposée sur de l'oxyde de bismuth correspondant à $\epsilon = 10 \text{ \AA}$, $r = 27 \text{ \AA}$, $a = 36 \text{ \AA}$. La droite est obtenue pour $n = 0,78$ et sa pente est : $\theta = 20 \text{ } ^\circ\text{K}$. Pour tous les cas examinés, nous avons obtenu une valeur de n voisine de $0,8$ pour les couches de résistance superficielle ρ_s supérieure à $10^9 \Omega$. La courbe I de la figure 18 représente un cas type de la variation de la résistance en fonction de la température pour des couches dont l'épaisseur est supérieure à $10 \text{ \AA}$, c'est-à-dire pour des dépôts dont la distance intergranulaire, a , calculée par la formule établie plus haut, est inférieure à $30 \text{ \AA}$. A la couche représentée dans la figure 18 correspondent :

$$\rho_s = 1,4 \cdot 10^8 \Omega, \quad \epsilon = 14 \text{ \AA}, \quad r = 30 \text{ \AA} \text{ et } a = 30 \text{ \AA}.$$

La variation de résistance est faible pour ces dépôts dans tous les domaines de température et, de plus, aux très basses températures (les mesures ont été faites jusqu'à $1,8 \text{ } ^\circ\text{K}$) on ne constate pas de variation

rapide habituelle. Il semble même que la valeur de la résistance tend asymptotiquement vers une valeur constante, et l'on ne peut pas obtenir une linéarité de $\log \rho_{\square} T^n = f\left(\frac{1}{T}\right)$. Une variation de ce genre

ne peut être interprétée par l'émission thermoélectronique seule, puisque celle-ci doit diminuer beaucoup si la température diminue, surtout aux très basses températures. Pour expliquer l'allure de cette courbe, nous suggérons un autre mécanisme de conduction : la conduction par effet tunnel. Nous supposons que la valeur mesurée de la conductivité de la couche est la résultante de deux effets dont on peut évaluer la contribution respective en supposant que l'on a deux résistances en parallèle. L'effet tunnel est indépendant de la température. Si nous supposons que la conduction par effet tunnel est prépon-

$$\rho_{tu} = \frac{h^3}{8\pi m e^2} \cdot \frac{A^2}{1 + A \left(\varphi - \frac{e^2}{a} \ln 2 \right)} \cdot \exp \left[A \left(\varphi - \frac{e^2}{a} \ln 2 \right)^{\frac{1}{2}} \right], \quad (20)$$

où ρ_{tu} est la résistivité tunnel d'un espace délimité par deux faces métalliques en regard, dont la surface est égale à l'unité, a la distance entre ces deux surfaces, et :

$$A = 1,15 \frac{\pi^2}{h} \cdot a \cdot \sqrt{2m} \left(1 - \frac{e^2}{2a\varphi} \right).$$

Si nous admettons pour la couche examinée une surface émettrice de l'ordre de 10^{-13} cm^2 ($r = 30 \text{ Å}$), et le travail de sortie de l'or massif égal à 5 eV, les équations (19) et (20) donnent toutes les deux la même valeur :

$$\rho_{\square tu} \cong 10^{29} \Omega,$$

valeur très supérieure à celle de $2 \cdot 10^9 \Omega$ que nous avons observée.

Si l'on admet un travail de sortie : $\varphi = 0,7 \text{ eV}$, l'équation (20) donne : $\rho_{tu} = 10^{-4} \Omega$ pour $a = 30 \text{ Å}$. Ceci correspond à : $\rho_{\square tu} = 2 \cdot 10^9 \Omega$ pour une surface émettrice de 10^{-13} cm^2 .

La contribution de la conduction par effet thermoélectronique peut alors être déterminée par le calcul, en supposant que tout se passe comme si la résistance tunnel et la résistance thermoélectronique étaient mises en parallèle :

$$\frac{1}{\rho_{\square}} = \frac{1}{\rho_{\square th}} + \frac{1}{\rho_{\square tu}}.$$

La variation de $\log \rho_{\square th}$ en fonction de $\frac{1}{T}$, tirée des valeurs expérimentales et à l'appui des considérations ci-dessus, est représentée par la courbe en pointillé II de la figure 18. A partir de cette courbe, nous avons recherché la droite $\log \rho_{\square th} T^n$, et nous avons déterminé les valeurs suivantes :

$$n = 0,5 \text{ et } \theta = 2 \text{ °K}.$$

A cette valeur de θ correspond un travail de sortie

dérante à $1,8 \sim 2 \text{ °K}$, la part de l'effet tunnel de la résistivité superficielle de la couche examinée, $\rho_{\square tu}$, a la valeur : $\rho_{\square tu} = 2 \cdot 10^9 \Omega$ (courbe II, fig. 18).

En partant de l'équation de Sommerfeld et Bethe [94], Frenkel [86] a abouti à une relation simplifiée dans laquelle il admet pour le travail de sortie la valeur de l'état massif :

$$\frac{\sigma}{\sigma_g} = \frac{L}{a} \exp(2,4 a), \quad (19)$$

où σ et L sont respectivement la conductivité spécifique et le libre parcours moyen des électrons du métal massif et σ_g la « conductivité spécifique tunnel » des espaces intergranulaires rapportée à l'unité de volume. En partant également de la même équation [94], Holm et Kirschstein [95] ont établi l'expression suivante :

$\varphi \cong 0,5 \text{ eV}$. La concordance de cette valeur avec celle déduite plus haut, à partir de la formule (20), semble être satisfaisante.

Le travail de sortie de l'or à l'état massif déterminé expérimentalement [91] est de 4,9 eV. La valeur que nous obtenons n'est que le dixième de cette grandeur. On sait que les gaz absorbés font abaisser considérablement le travail de sortie [96, 97]. D'autre part, du fait de la faible dimension des grains, la distribution des électrons n'est pas uniforme sur la surface de ceux-ci, et il en résulte une polarisation de surface qui augmente le potentiel à l'intérieur des grains [98, 11]. Enfin, certains auteurs [99, 100] suggèrent l'hypothèse de grains chargés électriquement ou la présence d'un gaz électronique dans l'espace intergranulaire [101].

Cependant, toutes ces considérations ne donnent qu'une explication qualitative et partielle. Notons également une baisse qualitative de travail de sortie par la considération de la géométrie sphérique des grains.

Nous avons supposé que la barrière de potentiel χ était une constante; or χ dépend du rayon r de la sphère, puisque la force image est de la forme :

$$f(x) = \frac{e^2 r (r + x)}{(2r + x)^2 x^2},$$

où x est la distance de l'électron à la surface de la sphère.

Par la considération de la force image on peut exprimer χ par l'expression suivante :

$$\chi = - \int_{x_0}^{\infty} \vec{f}(x) dx - x_0 \vec{f}(x_0),$$

où x est un facteur arbitraire qui détermine la partie inconnue de χ comprise entre x_0 et la surface du métal. Nous donnons dans le tableau VIII quelques

et :

$$\sum_2^{\infty} \vec{f}_{2n-1} = - \sum_2^{\infty} \frac{e \cdot e_{2n-1}}{(d - d_{2n-1})^2}$$

Si l'on fait l'approximation suivante :

$$e_3 = \frac{e r^3}{d(l-b)^2},$$

on a :

$$\begin{aligned} \sum_2^{\infty} \vec{f}_{2n-1} &= - \frac{e^2 r^3}{d(d-b)^2(l-b)^2} \cdot \sum_1^{\infty} (1 + p + p^2 + \dots) \\ &= - \frac{r^3 e^2}{(l-b)^2 - r^2} \cdot \frac{1}{d(d-b)^2} \\ &\quad \left(p = \frac{r^2}{(l-b)^2} \right) \end{aligned}$$

Soit $\vec{F}_2$ la somme des forces images de la série $(2n)$, créées dans la sphère O' , en partant de $\vec{f}_1$.

$$\begin{aligned} U_{(d)} = \chi &- \frac{r e^2}{2(d^2 - r^2)} - \frac{r^3 e^2}{(l-b)^2 - r^2} \left[\frac{1}{b(d-b)} - \frac{1}{b^2} \log \frac{d}{d-b} + \frac{1}{r[d-(l-b)]} - \frac{1}{r(l-b)} \log \frac{d}{d-(l-b)} \right] \\ &- \frac{r e^2}{2(d' - r^2)} - \frac{r^3 e^2}{(l-b)^2 - r^2} \left[\frac{1}{b(d'-b)} - \frac{1}{b^2} \log \frac{d'}{d'-b} + \frac{1}{r[d'-(l-b)]} - \frac{1}{r(l-b)} \log \frac{d'}{d'-(l-b)} \right]. \end{aligned}$$

On a :

$$\vec{F}_2 = \sum_1^{\infty} \vec{f}_{2n} = \frac{r^2(l-b)e^2}{(l-b)^2 - r^2} \cdot \frac{1}{d(d'-b)^2} \quad (d' = l - d).$$

Si l'on considère les séries des forces images en partant de la force image du premier ordre créée dans la sphère O' , on a de la même manière que ci-dessus :

$$\vec{F}'_1 = \vec{f}'_1 + \sum_2^{\infty} \vec{f}'_{2n-1},$$

et :

$$\vec{F}'_2 = \sum_1^{\infty} \vec{f}'_{2n}.$$

Finalement, la somme totale des forces exercées sur l'électron est :

$$\vec{F} = (\vec{F}_1 + \vec{F}_2) + (\vec{F}'_1 + \vec{F}'_2),$$

et le potentiel de l'électron a l'expression suivante :

BIBLIOGRAPHIE

- [1] JOLIOT F. — *Ann. Phys.*, 1931, **15**, 433.
- [2] FÉRY A. — *Ann. Phys.*, 1933, **19**, 421.
- [3] BERNAMONT J. — *Ann. Phys.*, 1937, **7**, 71.
- [4] COLOMBANI A. — *Ann. Phys.*, 1944, **19**, 272.
- [5] LOVELL A. C. B. — *Proc. Roy. Soc. London*, 1936, **A 157**, 311.
- [6] APPELYARD E. T. S. et LOVELL A. C. B. — *Proc. Roy. Soc. London*, 1937, **A 158**, 718.
- [7] APPELYARD E. T. S. — *Proc. Phys. Soc.*, 1937, **49**, 118.
- [8] SUHRMANN R. et BARTH G. — *Phys. Z.*, 1934, **35**, 971.
- [9] DE BOER J. H. et KRAAK H. H. — *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1936, **55**, 941.
- [10] MOSTOVETCH N. et VODAR B. — *Semiconducting Materials*, 1951, p. 260.
- [11] FELDMAN C. — Thèse, Paris, 1955.
- [12] VODAR B. — *J. Phys. Rad.*, 1956, **17**, 298.
- [13] BLANC-LAPIERRE A., PERROT M. et DAVID J. P. — *C. R. Acad. Sci.*, 1952, **234**, 1133.
- [14] BLANC-LAPIERRE A. et NIFONTOFF N. — *C. R. Acad. Sci.*, 1953, **236**, 1634.
- [15] GARNETT J. C. M. — *Trans. Roy. Soc. London*, 1904, **203**, 385.
- [16] ROUARD P. — *J. Phys. Rad.*, 1956, **17**, 184.
- [17] BROUDY R. et LEVINSTEIN H. — *Phys. Rev.*, 1954, **94**, 285 et 290.
- [18] OFFRET S. et VODAR B. — *C. R. Acad. Sci.*, 1954, **239**, 1027.
- [19] GILLHAM E. J. et PRESTON J. S. — *Proc. Phys. Soc. London*, 1952, **B 65**, 649.
- [20] PASCAL P. — *Traité de Chimie Minérale*, 1933, tome 4, p. 179.
- [21] BLANC-LAPIERRE A. et PERROT M. — *Mémorial des Sciences Physiques*, fasc. LVII, Conductibilité électrique des lames métalliques minces, 1954, Gauthier-Villars.
- [22] KONOZENKO I. D. — *Ysp. Fys. Nauk.*, 1954, **52**, 561-603, Physique des couches minces de métaux et de semi-conducteurs.
- [23] Colloque international sur l'état actuel des connaissances sur les propriétés électriques et magnétiques des lames métalliques minces, en liaison avec leur structure, *J. Phys. Rad.*, 1956, **17**, 169-306.
- [24] International Conference on Structure and Properties of Thin Films, New York, septembre 1959, Compte rendu sous presse chez John Wiley and Son, New York.
- [25] MAYER H. — *Physik Dünner Schichten*, teil I, 1950, teil II, 1955, Wiss. Verl. M. B. H., Stuttgart.
- [26] HOLLAND L. — *Vacuum Deposition of Thin Films*, 1956, Chapman & Hall Ltd., London.
- [27] GÜNTHERSCHULZE A. — *Z. Phys.*, 1926, **36**, 563.
- [28] VODAR B., MINN S. et OFFRET S. — *J. Phys. Rad.*, 1955, **16**, 811.
- [29] O'BRIEN H. M. — *R. S. I.*, 1934, **5**, 125.
- [30] BROCKARD J., GIACOMO P., JACQUINOT P. et ROZEN S. — *J. Phys. Rad.*, 1951, **12**, 632.
- [31] PASCAL P. — *Traité de Chimie Minérale*, 1933, tome 4, p. 159.

- [32] BANNON J. — *Nature, London*, 1946, **157**, 446.
- [33] TWYMAN F. — *Prism and lens making* 1952, 2^e éd., Hilger & Watts.
- [34] STRONG J. — *R. S. I.*, 1935, **6**, 97.
- [35] CHATTERJEE S. N. — *Indian J. Phys.*, 1957, **31**, 110.
- [36] CLEGG P. L. et CROOK A. W. — *J. S. I.*, 1952, **29**, 201.
- [37] LOTIS P. — *J. Phys. Rad.*, 1959, **20**, 25 S.
- [38] ANTAL J. J. et WEBER A. H. — *R. S. I.*, 1952, **23**, 424.
- [39] DEVIENNE M. — *C. R. Acad. Sci.*, 1951, **232**, 1088.
- [40] COLOMBANI A. et RANC G. — *C. R. Acad. Sci.*, 1951, **232**, 1344.
- [41] HOLLAND L. et SIDDALL G. — *Vacuum*, 1953, **3**, 375.
- [42] MINN S. et OFFRET S. — *J. Phys. Rad.*, 1957, **18**, 357.
- [43] PERROT M. et DAVID J. P. — *C. R. Acad. Sci.*, 1952, **234**, 1753.
- [44] MOSTOVETCH N. — Thèse, Paris, 1953.
- [45] HEAVENS O. S. — *Optical properties of thin solid films*, 1955, Butterworths Sc. Pub. London.
- [46] DUNOYER L. — *C. R. Acad. Sci.*, 1911, **152**, 594.
- [47] KNUDSEN M. — *Ann. Physik*, 1916, **50**, 472.
- [48] WOOD R. W. — *Phil. Mag.*, 1916, **32**, 364.
- [49] ESTERMANN J. — *Z. Phys.*, 1925, **33**, 320.
- [50] CHARITON J. B. et SEMENOFF N. N. — *Z. Phys.*, 1924, **25**, 287.
- [52] FRENKEL J. — *Phys. Rev.*, 1924, **26**, 117.
- [53] COCKROFT J. D. — *Proc. Roy. Soc.*, 1928, **119**, 295.
- [54] DEVIENNE M. — *J. Phys. Rad.*, 1953, **14**, 257.
- [55] MINN S. et OFFRET S. — *C. R. Acad. Sci.*, 1957, **244**, 1624.
- [56] DUSHMAN S. — *Scientific Foundations of Vacuum Technique*, 1949, John Wiley & Sons, p. 742.
- [57] LEVINSTEIN H. — *J. A. P.*, 1949, **20**, 306.
- [58] LENNARD-JONES J. E. — *Trans. Far. Soc.*, 1932, **28**, 333.
- [59] TAYLOR J. B. et LANGMUIR I. — *Phys. Rev.*, 1933, **44**, 423.
- [60] BARRER R. M. — *Proc. Roy. Soc.*, 1937, **A 161**, 476.
- [61] ORR W. J. C. — *Trans. Far. Soc.*, 1939, **35**, 1247.
- [62] RHODIN T. N. — *Disc. Far. Soc.*, 1949, **5**, 215.
- [63] SUHRMANN R. et BERNDT W. — *Z. Phys.*, 1940, **115**, 17.
- [64] BUCKEL W. et HILSCH R. — *Z. Phys.* 1954, **138**, 109.
- [65] BUCKEL W. et HILSCH R. — *Z. Phys.* 1954, **138**, 136.
- [66] BEURGER et VAN CITTERT. — *Z. f. Phys.*, 1930, **66**, 210.
- [67] PFUND A. H. — *J. S. O. A.*, 1933, **23**, 375.
- [68] HARRIS L., JEFFRIES D. et SIEGEL B. M. — *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, 261.
- [69] SEITZ F. — *Modern Theory of Solids*, New York, 1940, Mc Graw-Hill éd., p. 541.
- [70] VAN ITTERBEEK A., LAMGEIR R., FRANKEN B., VAN DE BERG G. J. et LOKHORRT D. A. — *Physica*, 1952, **18**, 137.
- [71] MINN S. et OFFRET S. — *C. R. Acad. Sci.*, 1956, **242**, 2117.
- [72] COLOMBANI A. — *C. R. Acad. Sci.*, 1946, **223**, 22.
- [73] VAN ITTERBEEK A. et de GREEVE L. — *Experientia*, 1947, **III/7**.
- [74] MOSTOVETCH N., VODAR B. et DUHAUTOIS T. — *C. R. Acad. Sci.*, 1952, **234**, 305.
- [75] VODAR B. — *J. Phys. Rad.*, 1956, **17**, 213.
- [76] HENKELS H. W. et MACZUK J. H. — *J. A. P.*, 1954, **25**, 1.
- [77] THOMSON J. J. — *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 1901, **11**, 120.
- [78] FUCHS K. — *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 1938, **34**, 100.
- [79] SONDHEIMER E. H. — *Adv. in Phys.*, 1952, **1**, 1.
- [80] MAYER H. NOSSEK R. et THOMAS H. — *J. Phys. Rad.*, 1956, **17**, 204.
- [81] WORDEN D. G. et DANIELSON G. C. — *J. Phys. Chem. Solids*, 1958, **6**, 89.
- [82] FRENKEL J. — *J. Phys. U.R.S.S.*, 1945, **9**, 489.
- [83] NIFONTOFF N. — Thèse, Alger, 1955.
- [84] VAN GEEL. — *Z. f. Phys.*, 1931, **69**, 765.
- [85] FOWLER R. H. et NORDHEIM L. — *Proc. Roy. Soc. London*, 1928, **A 119**, 173.
- [86] FRENKEL J. — *Phys. Rev.*, 1930, **36**, 1604.
- [87] HOLM R. — *Electric Contacts*, Stockholm, 1946, Hugo Gebers Förlag.
- [88] KURTSCHATOV I. W., KOSTINS T. Z. et RUSINOV L. T. — *Phys. Z. U.R.S.S.*, 1935, **7**, 129.
- [89] NIFONTOFF N. — *C. R. Acad. Sci.*, 1953, **236**, 2486.
- [90] MILLMAN J. et SEELY S. — *Electronics*, 1951, Mc Graw-Hill éd., p. 138.
- [91] FOWLER R. H. — *Statistical Mechanics*, 1936, Camb. Univ. Press éd., p. 355.
- [92] ROUARD P. — *Ann. Phys.*, 1937, **7**, 291.
- [93] *Handb. Chem. Phys.*, 1952-1953, Chem. Rubber Pub. C., p. 1901.
- [94] SOMMERFELD A. et BETHE H. — *Handbuch der Physik*, von Geiger und Scheel, 2 Aufl. 24/2, s. 450, 1933, Berlin, Julius Springer.
- [95] HOLM R. et KIRSCHSTEIN R. — *Phys. Z.*, 1935, **36**, 882.
- [96] SUHRMANN R. et SACTLER W. — *Z. Naturfg.*, 1954, **92**, 14.
- [97] MIGNOLET J. C. P. — *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1955, **74**, 701.
- [98] WIGNER E. et BARDEEN J. — *Phys. Rev.*, 1935, **48**, 84.
- [99] GORTER C. J. — *Physica*, 1951, **17**, 778.
- [100] DARMOIS E. — *J. Phys. Rad.*, 1956, **17**, 210.
- [101] DARMOIS G. — *J. Phys. Rad.*, 1956, **17**, 211.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

L'interférométrie en radioastronomie

Vu et approuvé :

Paris, le 12 mars 1960

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

J. PERES

Vu et permis d'imprimer :

LE RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

JEAN SARRAILH

IMP. LOUIS-JEAN — GAP

Dépôt légal n° 77 — 1961

